Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

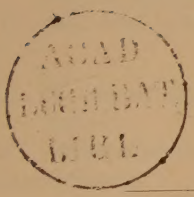
zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität zu Leipzig

vorgelegt von

William Bray.



Mit einer Figur im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1906

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren **Ostwald** und **Hantzsch**.

Leipzig, den 28. Juli 1905.

Der Procancellar.
Seeliger.

Sonder-Abdruck aus:
„Zeitschrift für physikalische Chemie" LIV. Bd. 4., 5. u. 6. Heft und
„Zeitschrift für anorganische Chemie" Bd. 48.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

I. Abhandlung:

Methodik der Untersuchung von Zwischenreaktionen . . . 6

II. Abhandlung:

Die primäre Oxydation des Jodions 10

§ I. Einleitung 10

§ II. Jodatbildung bei der Oxydation von Jodion 11

§ III. Kinetische Untersuchungen. (Eine Zusammenstellung) . . . 26

§ IV. Schluss 35

Zusammenfassung 39

III. Abhandlung:

Zur Kenntnis des Chlordioxyds 41

I. Einleitung 41

II. Geschichte und Kritik 43

III. Herstellung der Lösungen, analytische Methoden usw. 46

IV. Molekularzustand des Chlordioxyds in wässeriger Lösung und Chlordioxydhydrat 54

V. ClO_2 wird primär zur Chloritstufe reduziert 60

Anhang 62

VI. Die Zersetzung von Chlordioxydlösungen bei Anwesenheit von Chlorion 70

VII. Schlusserörterung 77

Zusammenfassung 79

Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure 217

§ I. Analytische Methoden 217

§ II. Über die Zersetzung von ClO_2-Lösungen 221

§ III. Die Reaktion zwischen ClO_2 und OH'-Ion 231

§ IV. Die Zersetzung einer sauren Chlorat-Chloritlösung 238

§ V. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure 242

§ VI. Schlusserörterung 247

Zusammenfassung 249

IV. Abhandlung:

Seite

Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion 81

1. Einleitung 81

Experimenteller Teil:

2. Die ausgeschiedene Jodmenge 82
3. Die verbrauchte Jodionmenge 86
4. Eigentümlichkeiten der Reaktion 88
5. Analysiermethoden 90
6. Die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion 91
7. Isolierung der Chloritzwischenstufe 92
8. Oxydation von Jod zu Jodat 93
9. Mechanismus der Reaktionen 95

Zusammenfassung 98

Die vorliegenden Arbeiten, die auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Luther ausgeführt wurden, sind durch die Erfahrung angeregt worden, dass sowohl die Oxydation der Halogenionen, wie die Reduktion der Halogensauerstoffsäuren des Typus HXO_3 keineswegs so verläuft, wie man zunächst zu erwarten geneigt sein könnte. Es mag nur auf den auffallenden Widerspruch hingewiesen werden, der zwischen dem Oxydationspotential der drei Halogensauerstoffsäuren und ihrer praktisch vorhandenen chemischen Oxydationswirkung besteht. Während nach Potentialmessungen die Stärke der drei Säuren als Oxydationsmittel in der Reihenfolge: Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure abnimmt, zeigt tatsächlich Jodsäure stärkere Oxydationswirkungen als Bromsäure, und diese wieder stärkere als Chlorsäure, d. h. die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt in der umgekehrten Reihenfolge ab. Zur Erklärung der mannigfachen, hier vorliegenden Anomalien bleibt die Annahme von Zwischenreaktionen als einziger Ausweg übrig, und solche sind auch schon von vielen Autoren angenommen worden. Die Frage nach der Existenz und Art dieser Zwischenreaktionen war der leitende Gedanke dieser Arbeit.

I. Abhandlung.

Methodik der Untersuchung von Zwischenreaktionen.

Ehe auf die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse eingegangen wird, mag eine kurze Erörterung eingeschaltet werden über die Grundsätze, die für die Charakterisierung und Wahl der Zwischenreaktionen entscheidend sind. Eine solche Erörterung erscheint um so notwendiger, weil hier der Willkür sonst Tür und Tor geöffnet sind, und es vor allem gilt, diese auf das Mindestmass zu beschränken. Bisher ist in dieser Richtung so viel gefehlt worden, dass die Annahme von Zwischenreaktionen überhaupt in ein schiefes Licht geraten ist.

Ich führe zunächst die Punkte an, die das Auftreten von Zwischenreaktionen nahelegen, bzw. für die Wahl der betreffenden Zwischenstufen massgebend sind, und zwar entspricht die Reihenfolge, in der ich sie anführe, ungefähr ihrer Beweiskraft.

1. Isolierung der Zwischenstufe. Ein Beispiel wird Art und Bedeutung dieses Punktes am besten beleuchten: hat man eine Reaktion $A \rightarrow C$, und gelingt es, durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen einen Stoff B zu erhalten, der

1. quantitativ aus A entsteht,

2. unter den Versuchsbedingungen nicht aus C sich bilden kann, wohl aber

3. unter den Versuchsbedingungen der ursprünglichen Reaktion sich in C zu verwandeln vermag, so ist die Möglichkeit gegeben, B als die Zwischenstufe anzunehmen.

Zur Erläuterung mag noch hinzugefügt werden, dass das quantitative Entstehen von B deshalb notwendig ist, weil das spurenweise Auftreten von B ebensogut durch Nebenreaktionen verursacht sein kann.

Man wird natürlich nicht ohne Berücksichtigung der noch zu erwähnenden andern Gründe B als Zwischenstufe annehmen, sondern unter Umständen B_1. In diesem Falle wird man aber jedenfalls zeigen müssen, dass der Übergang von B_1 in B, bzw. B_1 in C unter den entsprechenden Versuchsbedingungen möglich ist. Unter allen Umständen

bleibt die quantitative Isolation einer Zwischenstufe, bzw. eines Derivates derselben der sicherste Beweis dafür, dass eine Reaktion über eine Zwischenreaktion verläuft.

Bisher war nur von einer chemischen Isolation die Rede; es versteht sich von selbst, dass auch das Auftreten irgend welcher physikalischen Eigenschaft (Farbe, Rotation usw.) die Ausgangs- und Endstoffe nicht oder nicht in dem Masse besitzen, Zwischenprodukte qualitativ, unter Umständen auch quantitativ nachzuweisen gestattet.

2. Koppelung. Was hierunter zu verstehen ist, und wie die Koppelung zur „quantitativen" Bestimmung eines Zwischenproduktes führen kann, ergibt sich aus den Untersuchungen von Luther und Schilow[1]).

Während eine nähere Erläuterung hierzu nicht nötig erscheint, ist eine solche bei einem speziellen Fall der Koppelung, der stöchiometrischen Gabelung, nicht zu umgehen. Unter „Gabelung" überhaupt kann man im einfachsten Falle nach einem Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Luther die Erscheinung verstehen, dass bei der Reaktion zweier Stoffe mehrere Derivate des einen als Endprodukt auftreten; stöchiometrisch kann man die Gabelung dann nennen, wenn das Verhältnis der betreffenden Endprodukte eine kleine ganze Zahl ist, unabhängig von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.). Die Gabelung überhaupt kann durch zwei nebeneinander direkt verlaufende Reaktionen[2]) verursacht sein, deren Annahme aber bei der stöchiometrischen Gabelung auf Schwierigkeiten stösst. Man müsste ja dann voraussetzen, dass die zwei Reaktionen, die man schliesslich immer aufschreiben kann, vollständig gleichsinnig allen Änderungen der Versuchsbedingungen (Temperatur sowohl wie Konzentration usw.) folgen, was äusserst unwahrscheinlich ist. Hier hilft auch nur die Annahme eines Zwischenstoffs[3]), wie ein spezielles schematisches Beispiel zeigt: Es erfolge die Gesamtreaktion zwischen dem Stoff A und dem sich gabelnden, im Überschuss vorhandenen Stoff B nach der Gleichung:

$$A + B = A_1 + B_1 + B_2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 777 (1903).

[2]) Siehe u. a. die von Holleman (Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 79. 1899) untersuchte (langsame) Bildung der isomeren Nitrobenzoesäuren; hier liegen die Erscheinungen vor, dass das nicht einfache Verhältnis der Konzentrationen der Derivate des sich gabelnden Stoffes unabhängig von den Ausgangskonzentrationen und der Zeit ist, sich aber mit der Temperatur ändert. Die Annahme von Zwischenreaktionen ist in diesem Fall nicht nötig (vergl. ferner Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 599 (1899) und **34**, 290 (1900)).

[3]) Slator hat diese Annahme gleichfalls diskutiert: Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 553 (1903).

Als eine mögliche Erklärung des konstanten Verhältnisses von B_1 zu B_2 kann man folgende Reaktionsfolgen ansetzen:

1. $A + B = A_x + B_1$.

2. $A_x + B = A_1 + B_2$, wo A_x der hypothetische Zwischenstoff ist. Da in der ersten Reaktion A vollständig verschwindet, B_1 vollständig entsteht, in der zweiten A_x vollständig verschwindet, B_2 vollständig entsteht, erhellt die Konstanz des Verhältnisses als eine notwendige. Dass in jedem andern Schema das Gleiche sich ergibt, lässt sich leicht übersehen.

3. Kinetische Versuche. Wenn die Ordnung der Reaktion in bezug auf eine der reagierenden Substanzen anders ist, als sie es unter Anwendung des van't Hoffschen Exponentengesetzes[1]) auf die Bruttogleichung zu erwarten ist, kann man das Auftreten einer Zwischenreaktion annehmen. Kinetische Versuche sind deshalb vor allem von Bedeutung, weil sie die Zahl der möglichen Zwischenstufen einschränken.

Noch ein zweiter Punkt, bei dem kinetische Versuche auf Zwischenreaktionen zu schliessen erlauben, ist erwähnenswert: nämlich dann, wenn durch die Reaktionsprodukte eine Verzögerung der Reaktion eintritt, auch wenn diese noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist[2]). Selbstverständlich gilt dies nicht, wenn die Konzentration der Ausgangsstoffe durch Komplexbildung mit den Endprodukten verringert wird.

Man kann drittens auch auf eine andere Weise aus kinetischen Versuchen auf das Vorhandensein von Zwischenreaktionen schliessen; es ist eine empirische Tatsache, dass durchweg die Ordnung einer Reaktion bezüglich der einzelnen reagierenden Substanzen eine kleine Zahl (selten grösser als 3) ist. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass eine chemische Reaktion mit grössern Koeffizienten sich in mehrere einfache wird zerlegen lassen.

4. Analogiegründe. Schliesslich lässt sich noch ein Prinzip anwenden, das zwar für die Annahme von Reaktionen überhaupt nur mit äusserster Vorsicht benutzt werden darf, das aber bei der Wahl der Zwischenstufen als guter, ja notwendiger Leitfaden dienen kann. Denn ohne seine Anwendung wird es in den seltensten Fällen gelingen, bei

---

[1]) Siehe auch Slator (loc. cit. 7).

[2]) Ein solcher Fall tritt in dem allgemeinen Schema von Brunner:

$$\text{I.} \quad mA + m'A' = pB + p'B'$$
$$\text{II.} \quad nB + n'A'' = qC + q'C'.$$

(Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 89. 1905) ein, wenn B' und C' identisch, und Reaktion I. sehr rasch im Verhältnis zu Reaktion II. stattfindet.

der Betrachtung einer einzigen Reaktion eine bestimmte Zwischenstufe zu wählen. Man darf nämlich vermuten, dass ähnliche Stoffe unter ähnlichen Bedingungen ähnlich reagieren werden, und wird also, ähnliche Reaktionen verwandter Stoffe und andere Reaktionen desselben Stoffes in Betracht ziehend, womöglich ähnliche oder dieselben Zwischenstufen annehmen. Durch solche vergleichende chemische Statik und Kinetik wird man, wenn hinreichendes Versuchsmaterial gesammelt und klassifiziert worden ist, sichere Voraussetzungen über den Verlauf chemischer Reaktionen machen können.

Es soll nochmals betont werden, dass alle solche Analogieschlüsse experimentell geprüft werden müssen, und dass sämtliche erwähnten Punkte im Einklang miteinander stehen müssen, ehe von der „reellen" Existenz eines bestimmten Zwischenstoffes gesprochen werden darf. Von dieser Auffassung aus sind die von mir gewählten Zwischenstufen vorläufig als durchaus hypothetisch anzusehen; denn das vorhandene Versuchsmaterial ist noch nicht so gross, dass man daran prüfen könnte, wie weit eine eingeführte Zwischenreaktion sich bewährt.

In der nachfolgenden Untersuchung werden sich Beispiele genug der Anwendung der eben aufgestellten Prinzipien ergeben, und man wird erkennen können, dass sich die Annahme bestimmter Zwischenreaktionen durchführen lässt und zu experimentellen „Gesetzen" führt. Besonders wird der unter Punkt 4 erwähnte Grundsatz geprüft werden, ob ähnliche Reaktionen eines Stoffes die Existenz derselben Zwischenstufe vorauszusetzen gestattet, und demgemäss wird die Oxydation des Jodions und die Reduktion des ClO_2 in verschiedenen Reaktionen betrachtet werden. Es zeigte sich in der Tat, um ein Hauptergebnis der Arbeit vorwegzunehmen, dass eine primäre[1]) Oxydation des Jodions zu unterjodiger Säure und eine primäre Reduktion des Chlordioxyds zu chloriger Säure eine grosse Reihe von Beobachtungen auf das glücklichste verknüpft und erklärt.

---

[1]) Unter einer primären wird stets die erste Reaktion oder Zwischenreaktion verstanden, die auf Grund der vorhergenannten Grundsätze anzunehmen ist.

II. Abhandlung.

Die primäre Oxydation des Jodions.

§ I. Einleitung.

Jodion wird bekanntlich zu Jod und Jodat oxydiert. Über den Verlauf der primären Reaktionen sind bis jetzt nur zwei Annahmen gemacht worden, nämlich, dass in einigen Reaktionen Jod, und dass in andern Hypojodit primär entsteht. Die Annahme einer Hypojoditbildung ist nötig, um die Ergebnisse einiger kinetischer Versuche zu erklären. Die primäre Jodbildung ist von Seliwanow[1]) und von Förster und Gyr[2]) angenommen worden auf Grund ihrer Untersuchungen über Jodatbildung.

Ich habe die Untersuchungen von Förster und Gyr über die Oxydationen von Jodion zu Jodat fortgesetzt und habe gefunden, dass Jodat nicht primär bei der Oxydation von Jodion entsteht (§ II). Die Annahme einer Hypojoditbildung gibt indessen eine ebenso gute Erklärung für diese Reaktionen, wie die Annahme der primären Jodbildung.

In § III werden die Resultate früherer kinetischer Untersuchungen über die Oxydation von Jodion zu Jod diskutiert. Die Annahme der Bildung der Hypojoditstufe ist bei einigen Reaktionen vielleicht die einzig plausible Erklärung und stimmt in den andern Fällen mit den Resultaten gut überein.

Eine mögliche Ausnahme dieser Theorie, dass Jodion immer primär zu Hypojodit oxydiert wird, ist in § IV, 1 angegeben, nämlich die Reaktion zwischen Eisensalzen und Jodion.

Auf Grund dieser Resultate und des Analogieprinzips (siehe Abh. I) ist angenommen worden, dass Jodion in seinen Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln primär zu Hypojodit, resp. zu unterjodiger Säure[3]) oxydiert wird.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3617 (1892); **26**, 985 (1893); **27**, 1012 (1894) und Zeitschr. f. physik. Chemie (Referat) **23**, 554 (1897).

[2]) Z. f. Elektroch. **9**, 1 (1903).

[3]) In dieser Abhandlung wird kein Unterschied zwischen der primären Bildung von Hypojodit und von unterjodiger Säure gemacht. Wie aus § III ersicht-

§ II. Jodatbildung bei der Oxydation von Jodion.

1. Jodat entsteht aus der Oxydation von Jodion in den Reaktionen mit Kaliumperjodat und mit Kaliumpermanganat, und neben Jod in den Reaktionen mit unterchloriger Säure und mit Ozon.

Förster und Gyr haben am Ende ihrer Untersuchung über die momentane Hydrolyse des Jods:

$$J_2 + 2\,OH' \rightleftarrows JO' + J' + H_2O \qquad (1)$$

und die verhältnismässig langsame Jodatbildung in dieser Jod-Hypojodit-Alkalilösung:

$$3\,JO' \rightarrow JO_3' + 2\,J'$$

folgendes allgemeine Schema für die Oxydation von Jodion zu Jodat aufgestellt:

(Primäre Reaktion) Oxydans + Jodion = Jod + Oxydans (red.) + Alkali[1])
(momentane „) $J_2 + 2\,OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$
(langsame „) $3\,JO' = JO_3' + 2\,J'$.

Der Hauptbeweis beruht auf der Isolierung der Jodion → Jodstufe der Reaktion zwischen Kaliumperjodat und Jodion. Jodat wird in einer schwachsauren Lösung (Natriumbicarbonat + Kohlensäure), wo die OH'-Konzentration und folglich auch die JO'-Konzentration einen bestimmten kleinen Wert nicht übersteigen können, nicht gebildet.

Ich habe die andern bekannten Reaktionen, wo Jodion zu Jodat oxydiert wird, weiter untersucht und habe die Theorie, dass Jodat nur in einer Folgereaktion durch die Zersetzung von Hypojodit gebildet wird, bestätigt gefunden. Charakteristisch für alle die Reaktionen, wo der primäre Vorgang rascher verläuft als die Zersetzung von Hypojodit, ist die Entstehung von freiem Jod (Trijodion J_3') am Anfang der Reaktion und das Abnehmen seiner Konzentration während des Verbrauchs des JO'-Ions im Verlauf der Reaktion. Diese Erscheinung, und im allgemeinen der ganze Verlauf dieser Reaktionen werden durch folgendes Schema:

Primäre Reaktion: Oxydans + J' = JO' + Oxydans red.
Folgereaktion: $3\,JO' = JO_3' + 2\,J'$

---

lich sein wird, scheint eine Unterscheidung durch die Bestimmung der Reaktionsordnung in bezug auf H'-Ion möglich zu sein. Da wir aber über die Wirkungsweise des Wasserstoffions so gut wie nichts wissen, ist vorläufig nicht versucht worden, diese Unterscheidung durchzuführen.

[1]) Förster und Gyr haben den offenbar nicht allgemein gültigen Schluss gezogen, dass bei der Wirkung eines neutralen Oxydationsmittels auf Jodion Jod und Alkali zu gleicher Zeit entstehen müssen. Die Reaktionen mit Fe''', S_2O_8'' usw. zeigen, dass dies nicht nötig ist, sondern nur von der Säureempfindlichkeit der Reaktion abhängig ist. Vergl. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 653 (1899).

ebenso gut erklärt, wie durch das von Förster und Gyr vorgeschlagene. Ausser der im Schema angeführten langsamen Folgereaktion findet eine momentane Folgereaktion zwischen JO' und dem vorhandenen J' statt, welche zu dem Gleichgewicht:

$$JO' + J' + H_2O \rightleftarrows J_2 + 2\,OH'$$

führt. Der Verbrauch des Hypojodits bei der Jodatbildung muss dann, wie leicht ersichtlich ist, die oben erwähnte Abnahme des freien Jods während der Reaktion bewirken. Die Menge des Jods, welche nach vollständigem Verlauf der Gesamtreaktion vorhanden bleibt, ist von der „Säureempfindlichkeit" der Reaktion oder der zugesetzten H'-Menge abhängig. Ich habe diesem Schema für die Jodatbildung den Vorzug gegeben, weil es, im Gegensatz zu dem Förster und Gyrschen (wie unten ausgeführt wird) mit den kinetischen Untersuchungen über die Oxydation des Jodions in Übereinstimmung steht.

Der Beweis, dass die Oxydation von Jodion zu Jodat in den untersuchten Reaktionen nicht direkt stattfand, wurde auf ähnliche Weise wie von Förster und Gyr geführt. Er gründet sich erstens auf die Tatsache, dass kein Jodat, sondern nur Jod in einer Natriumbicarbonat-Kohlensäure- oder in einer Borsäurelösung entstand, und zweitens, dass die Jodatbildung in der Reaktion mit Jodion (ohne Säurezusatz) langsam stattfindet. Da die primäre Reaktion momentan stattfindet, ist letztere Tatsache auf den langsamen Verlauf der Reaktion: $3JO' \rightarrow JO_3' + 2J'$ zurückzuführen.

Das Ausbleiben der Jodatbildung in einer sauren Lösung beruht auf der Tatsache, dass das Gleichgewicht (1) in einer sauren Jodionlösung so weit zugunsten des Jods verschoben wird, dass die Lösung praktisch kein Hypojodit enthält, und die folgende Reaktion praktisch vollständig ist: $JO' + J' + 2H' \rightarrow J_2 + H_2O$.

Es wurde experimentell bewiesen, dass in einer Bicarbonat—Kohlensäure- oder in einer Borsäurelösung von Jodkalium weder die Reaktion: $3J_2 + 6(OH)' = JO_3' + 5J' + 3H_2O$,

noch die entgegengesetzte Reaktion:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$

mit merklicher Geschwindigkeit stattfanden[1]). Folglich war die Möglichkeit gegeben, durch Zusatz einer schwachen Säure die Konzentration des Jodats in der Lösung zu jeder Zeit zu bestimmen[2]). Zuerst wurde

[1]) Vergl. Sammet, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 641 (1905).

[2]) E. L. C. Förster, Journ. Phys. Chem. **7**, 640 (1903) hat Ammoniumbicarbonat angewendet.

eine Natriumbicarbonat—Kohlensäurelösung gebraucht und später eine Borsäurelösung, welche ein wenig Borax enthielt.

Das Hypojodit in der Lösung reagierte auf Zusatz dieser Säure mit Jodion und bildete Trijodion. Nach der Bestimmung des „freien“[1]) Jods mit Thiosulfat („erste Titration“) wurde Schwefelsäure hinzugefügt und die Menge des in Freiheit gesetzten Jods bestimmt („zweite Titration“). Letztere gab ein direktes Mass für die Jodatmenge in der Lösung.

Es wird im folgenden Paragraph gezeigt werden, dass die Titration von Jod mit Thiosulfat in einer Bicarbonat—Kohlensäurelösung bei Anwesenheit von *KJ* genaue Resultate gibt. Desgleichen wurde gefunden, dass die Titration in einer Borsäurelösung genau ist. Daher ergab die erste Titration die Summe des freien Jods und des Hypojodits in der Lösung.

Demnach ergibt die

erste Titration: Jod + Hypojodit,
zweite Titration: Jodat.

Zu fast allen Versuchen wurde eine 0·1-norm.[2]), gegen Kaliumbichromat eingestellte Thiosulfatlösung verwendet.

2. Titration mit Thiosulfat in einer Bicarbonatlösung.

Es wurde durch mehrere Versuche festgestellt, dass die Bestimmung von Jod mit Thiosulfat in einer bicarbonathaltigen Jodkaliumlösung hinreichend genaue Resultate gibt (vgl. die folgenden Versuche b und c), wenn die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist. Ein kleiner Fehler wurde in verdünnten Jodkaliumlösungen gefunden, doch konnte derselbe in 0·1-norm. *KJ*-Lösung vernachlässigt werden.

Diese Titrationsmethode ist oft als unbrauchbar bezeichnet worden[3]). Offenbar sind derartige Angaben auf den Umstand zurückzuführen, dass Bicarbonatlösungen angewendet wurden, in welchen, infolge des leichten Entweichens von CO_2, das Hydroxylion eine beträchtliche Konzentration besass (vgl. Versuche d und e). Diese Frage ist erst von Förster und Gyr aufgeklärt worden, und Versuche d und e sind bloss Widerholungen ihrer Versuche. Sie haben aber das freie Jod (ursprüngliches Jod + Hypojodit) mit arseniger Säure titriert, daher schien die

[1]) d. h. mit $Na_2S_2O_3$ titrierbaren.

[2]) Im folgenden ist die Bezeichnung „normal“ in dem üblichen titrimetrischen (alkalimetrischen oder oxydimetrischen) Sinne zu verstehen. Der Ausdruck „molar“, den ich bei Konzentrationsangabe vorzugsweise gebraucht habe, bedeutet die Anzahl Formelgewichte (in Grammen), welche zu einem Liter gelöst worden sind.

[3]) Z. B. Burchard, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 798 (1888).

weitere Untersuchung, ob die Titration mit Thiosulfat in einer mit CO_2 gesättigten Lösung genaue Resultate liefert, wünschenswert.

Um festzustellen, ob eine Bicarbonatlösung mit CO_2 gesättigt war, d. h. ob die Lösung sauer oder alkalisch reagierte, erwies sich Phenolphtaleïn als ein sehr geeigneter Indikator. Gegen diesen Indikator verhielt sich eine mit CO_2 gesättigte Lösung sauer, eine ungesättigte dagegen alkalisch. Im letzten Fall, d. h. wenn eine Probe der Lösung mit dem Indikator eine Rotfärbung gab, wurden einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt und die Lösung gut umgeschüttelt.

Nach der Tabelle der Farbenumschläge von Salm[1]) muss deshalb die Konzentration des Wasserstoffions grösser als 1×10^{-8} sein, bevor die Titration mit Thiosulfat (in Anwesenheit von etwa 0·1-norm. KJ) ausführbar ist.

Die Resultate einiger Versuche sind im folgenden angegeben.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium wurde unter verschiedenen Bedingungen mit Thiosulfat titriert.

a. Die gewöhnliche Titration in neutraler Lösung 10 ccm Jodlösung = 9·30 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$ in 10 Litern). 3 Versuche.

b. In einer mit CO_2 gesättigten Bicarbonatlösung, welche ca. 0·03-norm. in bezug auf Jodion war, wurden (nach 15 Minuten) 9·25, resp. 9·27 anstatt 9·30 ccm gebraucht.

c. Bei einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung, welche 0·1-norm. in bezug auf Jodkalium war, wurde die richtige Menge von 9·30 ccm verbraucht.

d. In einer Bicarbonatlösung, welche Phenolphtaleïn rot färbte, d. h. schwach alkalisch war, wurde die gleiche Jodmenge zugesetzt und sofort titriert. Es wurden 8·70, 8·85, 8·70 anstatt 9·30 ccm gebraucht. Hinzufügen von Schwefelsäure nach der Titration bewirkte keine Jodausscheidung, ein Beweis dafür, dass keine Jodatbildung stattgefunden hatte.

e. Die Titration (a) wurde in Gegenwart einer kleinen Alkalimenge wiederholt.

Die Titration ergab:

vorgenommen:

	1. nach einer Minute:	2. nach einer Stunde:	
nach Säurezusatz = (Jodat)	3·7 1·9	1·5 7·65	ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Zusammen	5·6	9·15	
theoretisch	9·30	9·30	
Die Differenz =	3·7	0·15	

[1]) Z. f. Elektroch. **10**, 341 (1904).

ist der Fehler, welcher durch die Anwesenheit von Alkali verursacht worden ist.

Diese Fehler in 1. und 2. können nur durch die Annahme erklärt werden, dass etwas Thiosulfat zu Sulfat anstatt zu Tetrathionat oxydiert wird. Zwei Reaktionen sind in der alkalischen Lösung möglich:

1. Die Hydrolyse von Tetrathionat, wobei Thiosulfat und Sulfit gebildet wird, und die Oxydation des letztern zu Sulfat[1]).

2. Eine Reaktion zwischen Thiosulfat und Hypojodit, in welcher das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert wird[2]).

Da die Hydrolyse in 1. ein langsamer Vorgang ist, so hat die zweite Erklärung mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

Die verschiedenen von mir untersuchten Reaktionen, welche zu Jodatbildung führen, werden in den folgenden Paragraphen beschrieben. Zunächst soll — der Vollständigkeit halber — der Verlauf der Reaktion zwischen Kaliumperjodat und Kaliumjodid angegeben werden, obgleich ich diese Reaktion nicht experimentell untersucht habe.

3. In der Reaktion zwischen Kaliumperjodat und Kaliumjodid in neutraler Lösung wird Jodat durch Reduktion des Perjodats und auch durch Oxydation des Jodions gebildet, nach der Gleichung:

$$3JO_4' + J' = 3JO_3' + JO_3'.$$

Bei der Mischung der Lösungen wird etwas Jod sofort in Freiheit gesetzt, wobei die Lösung alkalisch wird und gleichzeitig JO' entsteht; die Jodmenge, welche von der JO'-Konzentration abhängig ist, nimmt mit der Zeit ab[3]). Die Reaktion ist praktisch eine vollständige.

In einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung wird das Jodion quantitativ zu Jod und nicht zu Jodat oxydiert[4]). Die Gleichung ist:

$$JO_4' + 2J' + 2H^{\cdot} = JO_3' + J_2 + H_2O.$$

Förster und Gyr haben daraus gefolgert, dass die Jodatbildung auf die gleichzeitige Anwesenheit von Jod und Alkali, d. h. von Hypojodit zurückzuführen ist. Nach der eben mitgeteilten Auffassung habe ich für die Reaktion folgendes Schema angenommen:

Primäre Reaktion (rasch): $3\,[JO_4' + J' = JO_3' + JO']$.

Folgereaktion (wenig rasch): $3JO' = JO_3' + 2J'$.

Diese beiden Reaktionen geben die obige Reaktion:

$$3JO_4' + J' = 4JO_3'.$$

---

[1]) Thatcher, Zeitschr. f. physik. Chemie **47,** 669 (1904).

[2]) Förster und Gyr, loc. cit.

[3]) Pechard, Compt. rend. **130,** 1705 (1900).

[4]) Müller und Friedberger, Ber. d. d. chem. Ges. **35.** 2655 (1902).

4. Die Reaktion $MnO_4' + J'$.

Nach Pean de Saint-Gilles[1]) und Reinige[2]) findet zwischen Kaliumpermanganat und Jodkalium in neutraler Lösung folgende Reaktion quantitativ statt:

$$2\,KMnO_4 + KJ + H_2O = KJO_3 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH,$$

oder: $$2\,MnO_4' + J' + H_2O = JO_3' + 2\,MnO_2 + 2\,OH'.$$

Beim Zusatz von Permanganat zu einer Jodionlösung verschwindet die Permanganatfarbe sofort, und Jod wird in Freiheit gesetzt, doch nimmt die Farbe des Jods schnell ab.

Folgende Versuche zeigen, dass die Jodatbildung keine Momentanreaktion ist. Es wurden in jedem Versuche (Tabelle 1):

zu 40 ccm einer 0·12-norm. Jodkaliumlösung
20·1 ccm einer 0·1-norm. Permanganatlösung

($KMnO_4$ in 50 Litern) hinzugefügt, welche mittels saurer KJ-Lösung gegen die Thiosulfatlösung eingestellt war. Die Zeit zur Mischung der Lösungen erforderte 30 Sekunden. Nach bestimmten Zeiten (erste Kolonne) wurde eine Borsäurelösung zugegeben, das freie Jod titriert („erste Titration"), und nach dem Abfiltrieren des Manganperoxyds das Jodat in der Lösung durch Ansäuern und darauf folgende Titration mit Thiosulfat bestimmt. Das Titrieren des Jods (erste Titration) in Gegenwart von MnO_2 ist nach etwas Übung leicht durchführbar, da das MnO_2 zu Boden sinkt.

Der Versuch in Tabelle 2 unterscheidet sich von den andern durch Zusatz von 180 ccm Wasser zu der KJ-Lösung, bevor die $KMnO_4$-Lösung zugegeben wurde.

Tabelle 1.

Anfangskonzentrationen $^1/_{149\cdot2}$-molares $KMnO_4$, $^1/_{12}$-molares KJ.
Volumen = 60·1 ccm.

Zeit in Minuten	Erste Titration = (Jod + Hypojodit)	Zweite Titration = Jodat	Gesamttitration	
a. 0	2·3 ccm	9·7 ccm	12·0 ccm	$^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
b. $^1/_4$	1·2 „	10·7 „	11·9 „	
c. $^3/_4$	0·7 „	11·0 „	11·7 „	
d. 2	0·25 „	11·5 „	11·75 „	
e. 60	0·05 „	11·65 „	11·7 „	

Es folgt, dass die Jodatbildung eine sehr rasche ist (etwa 80 % in 30 Sekunden). Sie ist aber keineswegs eine momentan verlaufende

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **1**, 222 (1862).
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **9**, 39 (1870).

Reaktion, wie die Zunahme des Jodats in der Tabelle zeigt. Die Tatsache, dass die Gesamttitration 12·0 und nicht 20·1 ist[1]), bedeutet, dass MnO_4 praktisch quantitativ zu MnO_2 und nicht zu $Mn^{\cdot\cdot}$ reduziert wird. Bei dem raschen Filtrieren ging immer etwas Jodat verloren.

Tabelle 2.

Der Einfluss der Verdünnung.

Konzentration: $^1/_{597}$-molares $KMnO_4$, $^1/_{48}$-molares KJ.

Volumen 240 ccm.

Zeit in Minuten	Erste Titration	Zweite Titration	Gesamttitration
f. 0	4·1	7·9	12·0

Folglich nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Jodats mit der Verdünnung ab.

Es wurde nun weiter bewiesen, dass in einer sauren Lösung kein Jodat entsteht (Tabelle 3).

Eine Borsäure-Boraxlösung, welche sauer gegen Phenolphtaleïn reagierte, wurde zu der Jodkaliumlösung gegeben, bevor das Permanganat zugesetzt wurde. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie früher durchgeführt, nur wurde in Versuchen a., b. und c. der MnO_2-Niederschlag zu einer KJ-Lösung gegeben, und nach Ansäuern mit Schwefelsäure sein Oxydationswert bestimmt. In d. wurde nach Zusatz von etwas Thiosulfat, ohne zu filtrieren, angesäuert und titriert. Die Differenz zwischen der angewendeten $KMnO_4$-Menge und der berechneten Gesamttitration ist in der letzten Kolonne angegeben. Alle Titrationsresultate sind in ccm 0·1-norm. Thiosulfats ausgedrückt.

Tabelle 3.

Reaktion in Borsäurelösung.

Volumen etwa 60 ccm.

Nr.	$KMnO_4$-Menge = ccm 0·1-norm. Thiosulfat	KJ-Konzentration	Erste Titration = Jod + Hypojodit	Jodat	MnO_2	Gesamt-Titration	Differenz
a.	19·6	0·08	11·6	0	7·6	19·2	
b.	20·0	0·08	11·9	0	7·8	19·7	
c.	20·1	0·2	12·6	0	7·4	20·0	0·1
d.	14·95	0·08	(6·0)	—	—	14·93	0·0

[1]) Wie man vielleicht aus der Titerstellung des Permanganats mit KJ vermuten könnte.

Diese Versuche zeigen, dass kein Jodat in der Borsäurelösung entsteht, und ferner, dass die Anwesenheit von Tetrathionat[1]) während der Reduktion von MnO_2 keinen Fehler verursacht (da die Differenz in d. = 0 ist), und dass das Titrieren von Jod mit Thiosulfat in einer Borsäurelösung möglich ist, da die Differenzen in c. und d. kleine sind. In den Versuchen a. und b. musste das Resultat der „Gesamttitration" infolge der dort angewendeten Versuchsmethode zu klein ausfallen.

Die Resultate beweisen auch, dass die Hauptreaktion in einer Borsäurelösung eine Reduktion des Permanganats zu MnO_2 ist:

$$MnO_4' + 3J' + 4H^{\cdot} = MnO_2 + 3J + 2H_2O.$$

Beim Zusatz von Schwefelsäure findet die weitere Reduktion zu $Mn^{\cdot\cdot}$ statt:

$$MnO_2 + 2J' + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + J_2' + 2H_2O.$$

Diese letztere Reaktion ist in Borsäurelösungen, in welchen die Jodionkonzentration gross ist (wie in Versuch c.) nicht zu vernachlässigen. Die beiden Reaktionen zusammen ergeben die Reaktion, welche in einer Schwefelsäure-Jodkaliumlösung stattfindet:

$$MnO_4' + 5J' + 8H^{\cdot} = 5J + Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O.$$

Die vorhergehenden Resultate haben bewiesen, dass eine direkte Oxydation des Jodions zu Jodat nicht stattfindet. Nach dem oben angegebenen Schema für die Oxydation von Jod, und dem Schema von Scrabal[2]) für die Reduktion des Permanganats, ist anzunehmen, dass die primäre Reaktion:

$$\text{(rasch)} \quad MnO_4' + 2J' = MnO_2' + 2JO'$$

ist, und dass die Folgereaktionen:

$$\text{(rasch)} \quad MnO_4' + 3MnO_2' + 2H_2O = 4MnO_2 + 4OH',$$

$$\text{(langsam)} \quad 3JO' = JO_3' + 2J' \text{ sind.}$$

5. Die Reaktion $HClO + J'$.

Die Reaktion zwischen unterchloriger Säure und einer neutralen Jodionlösung findet, wie Versuche von E. und B. Klimenko[3]) gezeigt haben, innerhalb gewisser Grenzen nach folgender Gleichung statt:

[1]) Der Fehler ist aber gross, wenn Thiosulfat während der Reaktion vorhanden ist. Derselbe Fehler wurde bei Anwesenheit von Thiosulfat während der Reaktion zwischen MnO_4' und HJ beobachtet.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 1 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 552 und 558 (1897) Referat.

$$6\,HClO + 7\,KJ = 3\,J_2 + KJO_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O$$

oder: $$6\,HClO + 7\,J' = 3\,J_2 + JO_3' + 6\,Cl' + 3\,H_2O.$$

Sie haben folgenden „Mechanismus“ für die Reaktion angenommen:

$$6\,HClO + 4\,KJ = 3\,KJO + KJO_3 + 6\,HCl,$$
$$3\,KJO + 3\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Seliwanow[1]) hat die Richtigkeit dieser Erklärung für die Entstehung des Jodats bestritten. Er fand, dass das Verhältnis zwischen Jodat und Jod ein variables war. Die Jodatmenge nahm mit der Temperatur zu und mit steigender Jodkaliumkonzentration ab. Er beobachtete, dass immer Alkali neben Jod gebildet wurde, und schrieb als erste Gleichung:

$$HClO + 2\,KJ = J_2 + KCl + KOH.$$

Die Entstehung des Jodats in der Folgereaktion zwischen Jod und Alkali würde seine Resultate völlig erklären.

Die ausführlichen Resultate von E. Klimenko[2]) zeigen auch, dass die Jodatmenge mit zunehmender Jodkaliumkonzentration abnimmt; er hat aber die Theorie von Seliwanow nicht berücksichtigt. Ein Vergleich der zwei Theorien zeigt, dass die von Klimenko angenommene primäre Gleichung nicht möglich ist. Diese Reaktion, in welcher Jodion teilweise zu Hypojodit und teilweise zu Jodat oxydiert wird, gibt uns ein Beispiel einer stöchiometrischen Gabelung (siehe Einleitung). Man muss zu ihrer Erklärung andere Zwischenreaktionen annehmen. Eine primäre Oxydation zu Jod (resp. zu Hypojodit) dagegen liefert eine wahrscheinliche Erklärung der Reaktion.

Ich habe diese Reaktion weiter untersucht, weil ich die Originalarbeit von Seliwanow nicht erhalten konnte. Die Reaktion hatte ferner für mich ein besonderes Interesse, wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodkalium, für welche ich damals noch keine Erklärung gefunden hatte.

$$3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,J + 3\,Cl'.$$

Die Lösungen der unterchlorigen Säure wurden nach der Methode von Williamson aus $CaCO_3$ und Chlor bereitet. Aus den erhaltenen Lösungen wurde (nach der Destillation) das Chlor mittels eines hindurchgeleiteten Luftstroms entfernt. Die Lösungen waren beständig und erhielten praktisch keine Chlorsäure.

Nach viertägigem Aufbewahren im Dunkeln ergaben:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 554 (1897) Referat.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 718 (1903).

10 ccm einen Oxydationswert (mit $FeSO_4 + H_2SO_4$ bei 100° gemessen) = 11·44 ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat, und

10 ccm einen Oxydationswert (mit Jodkalium + Säure gemessen) = 11·40 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat,

d. h. 10 ccm enthielten nur 0·04 ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure.

Folglich war diese 0·114-norm. *HClO*-Lösung weniger als 0·0001-molar in bezug auf Chlorsäure.

In den folgenden Versuchen wurden die *HClO*-Lösungen mit einer 10 ccm-Pipette (deren Ausflusszeit = 20 Sekunden war) zu den *KJ*-Lösungen zugegeben.

Zuerst wurde die Geschwindigkeit der Jodatbildung gemessen. 10 ccm einer *HClO*-Lösung (= 6·18 ccm 0·1-norm. Thiosulfat) wurden zu 40 ccm einer Jodkaliumlösung zugegeben, und nach einer bestimmten Zeit wurde Borsäure zugesetzt (Tabelle 4; vgl. Tabelle 1).

Tabelle 4.

Reaktion in wässeriger *KJ*-Lösung.

Volumen 50 ccm.

Anfangskonzentration { *KJ* 0·10 Mol im Liter des Gemenges. *HClO* 0·00618 „ „ „ „ „

	Zeit in Minuten	Erste Titration = (Jod + Hypojodit)	Zweite Titration = Jodat	Gesamttitration	
a.	0	6·0	0·20	6·20	
b.		5·90	0·30	6·20	
c.	2	5·30	0·85	6·15	$^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
d.	5	4·70	1·46	6·16	
e.	15	4·50	1·65	6·15	
f.	25	4·43	1·75	6·18	
g.	60	4·20	1·95	6·15	

Aus obiger Tabelle geht ohne weiteres hervor, dass die Jodatbildung eine langsame ist. Dass hingegen die unterchlorige Säure in einer momentanen Reaktion verbraucht wird, ergibt sich aus der Tatsache, dass die Resultate der „Gesamttitration" von Anfang an ihren richtigen Wert zeigen, denn wie durch besondere Versuche ermittelt worden ist, führt die gleichzeitige Anwesenheit von Thiosulfat und unterchloriger Säure zu niedrigen Werten der Gesamttitration[1]). Die Konstanz der „Gesamttitration" beweist ferner, dass das Titrieren mit Thiosulfat in einer Borsäurelösung fehlerfrei ist.

[1]) Vergl. die ähnliche Erscheinung bei der Reaktion zwischen MnO_4' und *HJ*, Seite 18, Fussnote.

Tabelle 5.

Einfluss der Verdünnung.

10 ccm *HClO*-Lösung = 11·60 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat.

	(a)	(b)
KJ-Konzentration	0·10-molar	0·033-molar
Gesamtvolumen	50 ccm	150 ccm
Jodat nach 1 Minute	2·8	1·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
„ „ 10 Minuten	4·5	—
„ „ 75 „		4·55 „ „ „

Folglich nimmt die Geschwindigkeit mit der Verdünnung ab, wie bei der Zersetzung von Hypojodit (vgl. Tabelle 2).

Es wurde nun zunächst untersucht, wieviel Jodat in einer Borsäurelösung gebildet wird. Die Lösung wurde während der Mischung geschüttelt.

Tabelle 6.

Jodatbildung in Borsäurelösung.

Nr.	10 ccm *HClO* = ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat	Volumen ccm	*KJ*-Konzentration in der Lösung molar	Jodatmenge gefunden = ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
a.	13·35	50	etwa 0·2	0·5 bis 1·1
b.	11·60	50	0·1	1·0
c.	11·60	50	0·3	0·5
d.	11·60	150	0·033	0·7 und 0·8
e.	6·18	50	0·1	0·13 „ 0·15
f. [1])	6·18	50	0·1	0·4 bis 0·8

Eine kleine Jodatmenge wurde immer gefunden. Sie nimmt ab mit steigender Jodionkonzentration und ist kleiner für verdünnte *HClO*-Lösungen als für konzentrierte. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn eine sehr verdünnte *HClO*-Lösung langsam zu einer Jodkaliumlösung hinzugefügt wird, keine merkliche Jodatbildung stattfinden würde. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Jodatbildung in saurer Lösung (Tabelle 6) nur durch die Oxydation des in der Reaktion entstandenen Jods (oder durch Oxydation der unterjodigen Säure) verursacht wird. Andere Beispiele einer Oxydation des Jods zu Jodat werden später (in Paragraphen 7 und 8) gegeben werden.

Es ist klar, dass bei der Oxydation des Jodions durch *HClO* praktisch kein Jodat in der primären Gleichung gebildet wird. Nach unserm Schema (siehe Einleitung) ist der Mechanismus für die Reaktion von Klimenko folgender:

[1]) In diesem Versuch wurde das *HClO* aus einem Probierröhrchen (anstatt mit der Pipette) in die *KJ*-Lösung nachgegossen.

Primäre Reaktion (rasch): $6\,(HClO + J' = JO' + Cl' + H')$,
Folgereaktion (rasch): $3\,(JO' + J' + 2H' = J_2 + H_2O)$,
„ (langsam): $(3\,JO' = JO_3' + 2\,J')$,
[eventuell noch
Folgereaktion (rasch): $2\,HClO + JO' = JO_3' + 2\,H' + 2\,Cl']$.

6. Die Reaktion $S_2O_8'' + J'$.

Bekanntlich findet zwischen einem Persulfat und Jodion eine langsame Reaktion statt, wobei Jod frei gemacht wird:

$$S_2O_8'' + 2\,J' + 2\,SO_4''.$$

Nach Dammer[1]) soll auch Jodat entstehen.

Ich habe diese Angabe geprüft, konnte aber in der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und überschüssigem Jodion kein Jodat bekommen. Gelegentlich einer Untersuchung über diese Reaktion in alkalischer Lösung habe ich gefunden, dass viel Jodat entstand. Es ist höchst wahrscheinlich, dass in dieser Reaktion Jodat nur in Anwesenheit von Alkali entsteht.

Die Untersuchungen in alkalischer Lösung wurden unternommen, um festzustellen, ob sich die bei andern Reaktionen beobachtete Analogie mit Wasserstoffsuperoxyd auch in dieser Reaktion wiederfinden würde, d. h. ob eine Sauerstoffentwicklung stattfinden würde, wie bei der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 in einer schwach alkalischen Jodionlösung[2]). In der Tat wurde die Sauerstoffentwicklung in Ammonium- und Kaliumpersulfatlösungen beobachtet. Der Unterschied ist nur der, dass gleichzeitig Jodat gebildet wird, was in der H_2O-Reaktion nicht der Fall ist. Diese Resultate werde ich weiter unten besprechen.

Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, erfolgte die Veröffentlichung einer Arbeit von Dittrich und Bollenbach[3]), worin gezeigt wurde, dass Ammoniumpersulfat imstande ist, Jodsilber in einer sauren Lösung zu jodsaurem Silber (Silberjodat) zu oxydieren. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Reaktion mit der sehr kleinen Konzentration des Jodions in Zusammenhang steht, und dass auch hier Hypojodit eine Rolle als Zwischenstufe spielt. In der Jodsilberlösung kann die Hypojoditkonzentration einen grössern Wert annehmen, als in einer Jodkaliumlösung, und nach der Analogie mit „Silberhypochlorit" muss „Silberhypojodit" eine äusserst unbeständige Substanz sein. Folglich

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie **4**, 259.
[2]) Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 747 (1905).

darf man nicht ohne weiteres annehmen, dass in dieser Reaktion Jodion primär zu Jodat oxydiert wird.

7. Die Reaktion zwischen Ozon und Jodion.

Diese Reaktion ist schon vielfach untersucht worden, ohne dass die verschiedenen Forscher über ihren Verlauf einig wären. Es lässt sich aber nicht bezweifeln, dass in neutraler Lösung eine momentan verlaufende Reaktion stattfindet, in welcher Jod und Alkali entstehen. Die Versuche von Garzarolli Thurnlackh[1]) zeigen ganz deutlich, dass das Jodat zum grössten Teil in einer verhältnismässig langsamen Folgereaktion, d. h. infolge der Zersetzung von Hypojodit gebildet wird[2]). Auch ist es bekannt, dass Ozon und Jod, Jodpentoxyd (J_2O_5) bilden. Dieses Oxyd ist der Hauptbestandteil des weissen Nebels, welcher in der Reaktion zwischen Ozon und Jodion immer entsteht.

Ich habe die Reaktion in einer borsäurehaltigen Jodkaliumlösung untersucht, um zu sehen, ob es möglich sei, die Jodatbildung zu vermeiden.

In Versuch a. wurde eine halbe Stunde lang Ozon in eine Jodkaliumlösung eingeleitet. Es bildete sich festes Jod auf der Oberfläche der Gasblasen, die mit dem weissen J_2O_5-Nebel gefüllt waren.

In Versuch b. wurde, um eine Berührung zwischen dem Ozon und dem entstandenen Jod möglichst zu vermeiden, das Ozon in den Gasraum der Flasche eingeleitet. Die Flasche wurde während des Versuches geschüttelt, jedoch ohne dass das (Ozon-)Einleitungsrohr die Flüssigkeit berührte. Es entstanden nur kleine Mengen des weissen Nebels an der Oberfläche der Lösung. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 7 angegeben. Die Jodkaliumlösungen waren etwa 0·1-molar.

Tabelle 7.

Jodatbildung in Borsäurelösung.

	(a)	(b)
Erste Titration	3·75	4·35 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Zweite Titration	2·15	0·4 „ „ „
Jodatmenge auf eine Gesamttitration = 100	36·4	8·4% „ „

Aus der Tabelle geht hervor, dass im Versuch a., wo Ozon Gelegenheit hatte, auf das vorhandene Jod einzuwirken, die gebildete Jodatmenge bedeutend grösser war, als in Versuch b.

---

[1]) Monatshefte für Chemie **22**, 961 (1901).

[2]) Förster und Gyr, Z. f. Elektroch. **9**, 75 (1903).

Versuche mit Ozonlösungen zeigten, dass die Jodatmenge von der Art des Mischens der Ozon- und der Jodkaliumlösungen abhängig war. Die Ozonlösung wurde entweder langsam mit einer Pipette, oder rasch mit einem Probierröhrchen zu der Jodionlösung gegeben (Tabelle 8).

Tabelle 8.

Jodatbildung in Borsäurelösungen.

Wässerige Ozonlösung:

		Erste Titration	Zweite Titration = Jodat	Jodatmenge auf 100
a. Mit einem	1.	10·6	6·4 ccm $^1/_{500}$-norm Thiosulfat	36·7%
Probierröhrchen	2.	7·6	4·9 „ „ „	39·2
zugegeben	3.	6·7	4·5 „ „ „	40·2
	4.	7·2	5·4 „ „ „	42·8
b. Mit einer	1.	2·0	0·5 „ „ „	20
Pipette (25 ccm)	2.	2·0	0·5 „ „ „	20
Ozonlösung in Borsäure + wenig Borax:				
c. Mit einer	1.	7·6	0·7 „ „ „	8·4
Pipette (20 ccm)	2.	7·3	0·7 „ „ „	8·7
	3.	5·7	0·6 „ „ „	9·5
	4.	7·0	0·9 „ „ „	11·4

Die Jodkaliumkonzentration ist in diesen Versuchen nicht angegeben worden, da sie praktisch keinen Einfluss hatte. Diese Versuche zeigen, dass die gebildete Jodatmenge sehr klein ist, wenn Ozon wenig Gelegenheit hat, auf freies Jod zu reagieren, denn es ist zu bedenken, dass erstens eine Jodatmenge von 8·4 auf eine Gesamttitration von 100 bedeutet, dass nur 1·4 % des verbrauchten Jodions zu Jodat oxydiert worden sind, und dass zweitens diese Menge wahrscheinlich zum grössten Teil durch die Wirkung von Ozon auf freies Jod entstanden ist. Daher ist es klar, dass nur eine verschwindend kleine Menge des verbrauchten Jodions primär zu Jodat oxydiert worden sein kann. Es ist anzunehmen, dass hier, wie in den andern Versuchen die primäre Reaktion eine Hypojoditbildung ist.

8. Die Reaktion zwischen Chlor und Jodion.

Zwischen Jodion (im Überschuss) und Chlor findet eine momentan verlaufende Reaktion statt:

$$Cl + J' = J + Cl'.$$

Es wurde aber gefunden, dass in Anwesenheit von Borsäure oder Natriumbicarbonat + Kohlensäure auch Jodat entstand. Diese Reaktion

ist hier beschrieben worden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den in der *HClO*- und der Ozonreaktion beobachteten, störenden Reaktionen, welche durch Anwesenheit des Jods verursacht wurden.

Die ersten Versuche zeigten, dass mehr Jodat gebildet wurde, wenn das Chlorgas Gelegenheit hatte, auf das entstandene Jod zu reagieren. Das Chlorgas wurde in der einen Versuchsreihe in die Jodkaliumlösung (etwa 0·2-molar), in der andern in den Gasraum oberhalb der Lösung eingeleitet (wie bei Versuch b., Tabelle 7, mit Ozon). Die Resultate mit Borsäure- Borax-, und Bicarbonat-Kohlensäurelösungen sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

I. Cl_2-Gas in die Lösung eingeleitet:

	In Anwesenheit				
	von Borsäure		von $NaHCO_3 + CO_2$		
Erste Titration	12·4 ccm	11·9	15·9	15·0	ccm $^1/_{10}$-norm.
Jodatmenge	1·5	6·7	10·9	36·0	Thiosulfat
Jodat auf (100 = Gesamttitration)	10·8	36·0	40·7	70·6%	

II. Cl_2-Gas in den Gasraum eingeleitet und geschüttelt:

Erste Titration	12·2	22·2 ccm	8·35	9·15	ccm. $^1/_{10}$-norm.
Jodatmenge	0·1	0·2 „	0·1	0·15	Thiosulfat
Jodat auf 100	0·8	0·9 „	1·2	1·6 %	

Diese Versuche wurden durch weitere Versuche bestätigt. Sie bedeuten, dass das Jodat nur entsteht, wenn das Chlor auf Jod anstatt auf Jodion reagiert. Es ist dann zu erwarten, dass weniger Jodat in einer konzentrierten Jodionlösung entstehen wird als in einer verdünnten. Die Versuche mit Bicarbonatlösungen sind in Tabelle 10 angeführt. Die Resultate mit Borsäurelösungen waren ganz ähnlich, nur wurde immer weniger Jodat gebildet.

Tabelle 10.

Einfluss der Jodionkonzentration

Chlorgas unter fortwährendem Schütteln in die Lösung eingeleitet.

I. *KJ*-Lösungen 0·12-molar:

Erste Titration	2·7	6·0	10·9	26·3	ccm $^1/_{10}$-norm.
Zweite „ = Jodat	0·7	3·7	5·1	21·7	Thiosulfat
Jodatmenge auf 100	20·6	39·1	32·0	46·0%	

II. *KJ*-Lösungen etwa 0·3-molar:

Erste Titration	6·5	20·0 ccm $^1/_{10}$-norm.	Thiosulfat
Zweite „ = Jodat	0·7	1·8 „	„ „
Jodatmenge auf 100	9·7	8·3%	

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Jodatmenge zunimmt mit abnehmender Jodionkonzentration und mit dem Zuwachs der Menge des freien Jods. Das Jodat kann durch Oxydation von Hypojodit durch Chlor (wie es im Falle der *HClO* wahrscheinlich war) oder durch intermediäre Bildung von *JCl* oder JCl_3 entstehen. Da aber diese Jod-Chlorverbindungen (in wässeriger Lösung) wahrscheinlich in enger Beziehung zu *HClO* und *HJO* stehen (vgl. die von Seliwanow untersuchten Stickstoffhalogenverbindungen[1]), so wird in letzter Instanz Hypojodit eine Rolle als Zwischenstufe spielen. Also ist es auch hier wahrscheinlich, dass das Jodat in einer Folgereaktion entsteht.

9. Die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion.

Wie in der nächsten Abhandlung ausgeführt wird, findet eine momentan verlaufende Reaktion in saurer Lösung statt, wobei Jodsäure entsteht.

$$3\,HClO_2 + 2\,HJ = 2\,HJO_3 + 3\,HCl.$$

Diese Reaktion ist zurzeit die einzige, in welcher eine direkte Oxydation des Jodions zu Jodat annehmbar ist. Aber auch in diesem Falle ist es nicht unwahrscheinlich, dass Hypojodit primär entsteht, und dass die Jodsäure in einer äusserst rasch verlaufenden Reaktion zwischen chloriger Säure und unterjodiger Säure:

$$HClO_2 + HJO = HJO_3 + HCl$$

gebildet wird (siehe Abhandlung IV.).

10. Zusammenfassung.

Diese Versuche zeigen, dass Jodion in einer Jodkaliumlösung in keiner Reaktion (mit möglicher Ausnahme derjenigen mit chloriger Säure) direkt zu Jodat oxydiert wird. Ob die primäre Reaktion eine Oxydation zu Jod oder zu Hypojodit ist, lässt sich (zurzeit) nur durch kinetische Versuche entscheiden. Die oben beschriebenen „Isolierungsversuche“ beweisen nur, dass eine Zwischenreaktion vorhanden ist, sind uns aber von keinem Nutzen bei der Bestimmung dieser Zwischenstufe.

§ III. Kinetische Untersuchungen.

(Eine Zusammenstellung.)

1. Luther und Schilow[2]) haben am Schluss ihrer Abhandlung geschrieben, „dass die genaue Kenntnis des Mechanismus chemischer Reaktionen die nächste Aufgabe der chemischen Kinetik ist.“

[1]) Siehe Seite 35. [2]) Loc. cit. Seite 7.

Im Falle der Oxydation des Jodions liegt schon eine besonders grosse Anzahl von kinetischen Untersuchungen vor, und ich habe diese, wie schon erwähnt, zusammengestellt, um zu sehen, ob die verschiedenen Reaktionen desselben Stoffes (Jodion) in irgend einer Beziehung zueinander stehen. Im allgemeinen sind, bei der Untersuchung einer Reaktion, analoge Reaktionen der reagierenden Stoffe nicht genügend in Betracht gezogen worden. Wie in Abhandlung I. betont wurde, bietet dieses Betrachten von Reaktionen in Gruppen anstatt als einzelne Reaktionen eine wichtige Methode zur Untersuchung des Mechanismus von Reaktionen.

Vor Angabe der Resultate wird es zweckmässig sein, mit einigen Worten auf die hier angewendete Bezeichnungsweise einzugehen.

Die Konzentrationen werden durch eingeklammerte chemische Formeln (anstatt der vielfach üblichen Bezeichnungsweise durch Buchstaben (A, B, x) gekennzeichnet; z. B. bedeutet $(H_2O_2) = 1$, dass 34 g H_2O_2 zu 1 Liter und $(xH_2O_2) = 1$, dass x mal 34 g zu 1 Liter gelöst sind. Es wird für dieselbe Lösung, da die Einheit x mal so gross ist, (xH_2O_2) gleich $1/x(H_2O_2)$.

Da von fast allen Forschern verschiedene (zum Teil sehr willkürliche) Einheiten benutzt worden sind, wurden die Konstanten auf molare Einheiten umgerechnet. Die Ordnung der Reaktion wird durch einen Index gekennzeichnet; z. B. ${}_1k$, ${}_2k$, ${}_3k$ sind die Konstanten erster, zweiter und dritter Ordnung.

2. Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodion.

Brode[1]) hat neuerdings auf Grund vorhandener kinetischer Messungen gezeigt, dass die Reaktion:

$$H_2O_2 + J' = JO' + H_2O$$

in den folgenden drei scheinbar verschiedenen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds der primäre Vorgang ist:

I. In der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Jodion in schwach alkalischen Lösungen[2]).

$$2H_2O_2 = H_2O + O_2.$$

II. In der Oxydation von Jodion zu Jod in sauren Lösungen[3]).

$$H_2O_2 + 2J' + 2H' = 2H_2O + J_2.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 208 (1904).

[2]) Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185 (1904).

[3]) Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895) und **19**, 601 (1896). — Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

III. In der Oxydation von Thiosulfat in sauren KJ-Lösungen[1]).

$$H_2O_2 + 2\,S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = 2H_2O + S_4O_6''.$$

Der Verlauf dieser Reaktionen entspricht der folgenden kinetischen Gleichung:

$$\frac{d(JO')}{dt} = {}_2k\,(H_2O_2)\,(J'), \text{ wo } {}_2k = 0{\cdot}6 - 0{\cdot}65 \text{ ist (bei } 25^0).$$

[Der Dissociationsgrad des Jodkaliums wurde nicht berücksichtigt; d. h. er wurde gleich 1 angenommen.]

Die Folgereaktionen sind:

$$JO' + H_2O_2 = J' + H_2O + O_2, \qquad \text{(Ib)}$$

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O, \qquad \text{(IIb u. IIIb)}$$

$$J_2 + 2\,S_2O_3'' = 2J' + S_4O_6''. \qquad \text{(IIIc)}$$

Es war auf Grund chemischer Untersuchungen schon bekannt, dass diese Folgereaktionen schneller verlaufen als die angenommene primäre Reaktion. Brode hat den für die Chemie des Hypojodits wichtigen Schluss gezogen: dass die Reaktion (IIb) unverhältnismässig viel rascher verläuft als die Reaktion (Ib), welche selbst viel rascher verläuft als die Zersetzung des Hypojodits:

$$3JO' \rightarrow JO_3' + 2J'.$$

Reaktion I. Um obige kinetische Gleichung verständlicher zu machen, gebe ich die folgende Gleichung, welche derjenigen von Walton entspricht:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = {}_2k\,(\text{Walton})\,(2H_2O_2)\,(J'), \; {}_2k\,(\text{Walton}) = 1{\cdot}3 \text{ bei } 25^0.$$

Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion $\frac{{}_2k_{T^0+10^0}}{{}_2k_{T^0}}$ beträgt:

2·22	zwischen 15 und 25°
2·12	„ 25 „ 35°
2·09	„ 35 „ 45°

Für Reaktion II. gilt, wenn die Säurekonzentration klein ist, folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = 2\frac{d(JO')}{dt} = k\,(\tfrac{1}{2}H_2O_2)\,(J'),$$

oder: $\frac{d(J_2)}{dt} = -\frac{d(H_2O_2)}{dt} = {}_2k\,.\,(H_2O_2)\,(J')$, wo ${}_2k = 0{\cdot}60$ bei 25^0.

[1]) Harcourt und Esson, Phil. Trans. **157**, 117 (1867). — Brode, loc. cit.

Eisensalze und Molybdate haben eine starke beschleunigende Wirkung; Brode (1901, siehe auch Manchot[1]) hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Fällen die Ursache der Katalyse das Einsetzen chemischer Reaktionen ist. Diese Substanzen werden durch H_2O_2 zu sauerstoffreichern Stoffen oxydiert, welche rascher mit Jodkalium reagieren, als es das Wasserstoffsuperoxyd selbst tun kann.

Säuren beschleunigen die Reaktion. Nach Noyes hat die kinetische Gleichung die Gestalt:

$$\frac{d(J_2)}{dt} = \{{}_2k + {}_3k(H')\}(H_2O_2)(J').$$

Bis jetzt ist diese Wirkung des H'-Ions als katalytisch bezeichnet worden. Brode hat sogar den Ausdruck „reine katalytische Wirkung" gebraucht, um sie von der Wirkung der Eisen- und Molybdänsalze zu unterscheiden, welche „spezifische katalytische Wirkungen" hatten. Betreffs dieser Frage möchte ich hier nur hervorheben, dass nach der üblichen Definition von Katalyse, diese Wirkung des H'-Ions nicht als katalytisch bezeichnet werden darf, da H'-Ionen in der Reaktion verbraucht werden. Am einfachsten scheint es, anzunehmen, dass zwei unabhängige Reaktionen nebeneinander verlaufen: die obige bimolekulare Reaktion und eine andere (trimolekulare) an welcher H'-Ionen teilnehmen.

Für die Konstante der trimolekularen Gleichung (${}_3k$) habe ich aus den Versuchen von Noyes einen Wert zwischen 12 und 20 und aus den Versuchen von Magnanini[2]) den Wert ${}_3k = 16(\pm 2)$ berechnet. Da ${}_3k$ so viel grösser ist als ${}_2k$, wird die Reaktion, wo die Substanzen in etwa äquivalenten Mengen vorhanden sind, als eine Reaktion dritter Ordnung erscheinen, wie die von Noyes ausgeführten Berechnungen der Versuche von Magnanini zeigen. Der gemessene Vorgang kann:

$$H_2O_2 + J' + H' = HJO + H_2O,$$

oder:

$$H_2O_2 + HJ = HJO + H_2O \text{ sein.}$$

Die Reaktion bei Anwesenheit von Thiosulfat (Reaktion III) folgt denselben kinetischen Gesetzen und verläuft mit praktisch derselben Geschwindigkeit, wie die eben beschriebene Reaktion II.

Der Temperaturkoeffizient beträgt nach Harcourt und Esson zwischen:

0 und 10°	2·08
40 „ 50°	1·91

[1]) Ber. d. d. chem Gesellsch. **34**, 2479 (1901).

[2]) Gazz. chim. ital. **21**, 476 (1891).

welche Werte mit den für Reaktion I gefundenen eine genügende Übereinstimmung zeigen.

Die Annahme von Brode, dass die Folgereaktion möglicherweise eine Reaktion zwischen Hypojodit und Thiosulfat ist, steht im Widerspruch zu dem Resultat von Förster und Gyr[1]), dass Thiosulfat durch Hypojodit wahrscheinlich zu Sulfat oxydiert wird. Wenn dieses Resultat richtig ist, dann muss die Reaktion:

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O$$

unverhältnismässig viel rascher verlaufen, als die Reaktion zwischen Hypojodit und Thiosulfat, da sonst nicht dieselbe Geschwindigkeit gefunden werden könnte.

3. Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodion.

Price[2]) hat die kinetische Gleichung gefunden:

$$\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{d(S_2O_8'')}{dt} = {}_2k\,(S_2O_8'')\,(J'),$$

wo ${}_2k$ (nach Umrechnung)[3]) = 0·13 bis 0·19,
im Durchschnitt = 0·16 bei 25° ist.

Das Schema für die Reaktion, über welchen Punkt Price keine Vermutung ausgesprochen hat, ist wahrscheinlich folgender:

Primäre Reaktion: $S_2O_8'' + J' + H_2O = JO' + 2H^{\cdot} + 2SO_4''$
Rasche Folgereaktion: $JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O$

$$S_2O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2$$

Dieses Schema ist wegen der aus dem Folgenden ersichtlichen auffallenden Analogie mit der $H_2O_2 + J'$-Reaktion angenommen worden:

1. Die zwei Reaktionen haben dieselbe kinetische Gleichung:

2. $H^{\cdot}$-Ion hat eine ähnliche beschleunigende Wirkung, welche in verdünnten Säurelösungen zu vernachlässigen ist.

3. Die Anwesenheit von Eisensalzen ($Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) bewirkt eine grosse Beschleunigung beider Reaktionen.

4. Wie oben gezeigt wurde, findet eine Sauerstoffentwicklung in einer alkalischen Persulfatjodionlösung statt. Es ist deshalb sehr wahr-

---

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 1 (1903). Vergl. oben Seite 15.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 474 (1898).
[3]) Price hat folgende Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dx}{dt} = (64.10^{-6})\,(A-x)\,(B-x),$$

wo $(x) = 2500\ (\frac{1}{2}J_2)$ $(A) = 2500\ (\frac{1}{2}S_2O_8'')$ $(B) + 2500\ (J')$.
Der Dissociationsgrad ist gleich eins angenommen worden.

scheinlich, dass Persulfat, ebenso wie H_2O_2, auf Hypojodit reagiert und Sauerstoff in Freiheit setzt.

$$H_2O_2'' + JO' = O_2 + J' + H_2O,$$
$$S_2O_8'' + JO' + H_2O = O_2 + J' + 2HSO_4''.$$

Da im letzten Fall auch Jodat gebildet wird und in der H_2O_2-Reaktion nicht, so muss die Persulfatreaktion mit Hypojodit langsamer verlaufen als die entsprechende H_2O_2-Reaktion.

Die Analogie zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat (bzw. Perschwefelsäure) ist schon öfters hervorgehoben worden; sie kommt aber in keinem andern Fall so klar zum Ausdruck, wie in dieser Reaktion mit Jodion.

Zuletzt möchte ich erwähnen, dass die von Brode gefundene Tatsache, dass derselbe Katalysator auf diese Reaktion verschieden wirkt, in keinem notwendigen Widerspruch mit der Theorie steht. Molybdänsäure beschleunigt die H_2O_2-Reaktion sehr stark und hat wenig Wirkung auf die S_2O_8''-Reaktion. Die Wirkung der Molybdänsäure ist, nach Brode, auf eine rasche Oxydation derselben durch H_2O_2 zu einer Permolybdänsäure, welche rasch mit Jodion reagiert, zurückzuführen. Es ist sehr wohl möglich, dass Molybdänsäure durch Persulfat nicht rasch genug oxydiert wird, um eine ähnliche katalytische Wirkung hervorzubringen. Die Wirkung von Kupfersalzen auf die Persulfatreaktion ist wahrscheinlich einer spezifischen Wirkung von Kupfersalzen auf Schwefelverbindungen zuzuschreiben, wie sie in andern Reaktionen gefunden worden ist[1]).

4. Die Reaktion zwischen Arsensäure und Jodion,

$$H_3AsO_4 + 3J' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_3AsO_3 + J_3' + H_2O.$$

Nach kinetischen Untersuchungen von Roebuck[2]) ist die kinetische Gleichung:

$$\frac{d(J_3')}{dt} = {}_3k\,(H_3AsO_4)\,(J')\,(H^{\cdot}),$$

${}_3k$ = (umgerechnet)[3]) etwa 3.10^{-3} bei 0^0.

Temperaturkoeffizient = 2·2.

---

[1]) Titoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 641 (1903).

[2]) Journ. Phys. Chem. **6**, 365 (1892). — Vgl. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie (Referat) **47**, 121 (1904).

[3]) Diese Konstante ist aus der Gleichung:

$$+\frac{d(x)}{dt} = (1{\cdot}8.10{-}6)\;(E-x)\;(C-x)\;(D-x)$$

umgerechnet worden (Volumen = 1 Liter).

$(x) = 100\,(J_3')$ $\quad (E) = 100\,(H_3AsO_4)$ $\quad (C) = 100\,(3J')$ $\quad (D) = 100\,(2H^{\cdot})$.

Der Dissociationsgrad = 1 angenommen.

Wie ich in einer eben erschienenen Arbeit[1]) zeige, ist die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der ersten Potenz der Jodionkonzentration eine viel bessere, als in der ursprünglichen Arbeit angegeben worden ist. Die Geschwindigkeit ist aber der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration nicht streng proportional.

Als primären Vorgang hat der Verfasser angenommen:

$$H_3AsO_4 + J' + H^{\cdot} = H_3AsO_3 + HJO.$$

Der Hauptbeweis für diese Annahme beruht auf der kinetischen Untersuchung der umgekehrten Reaktion zwischen arseniger Säure und Trijodion. Die Theorie, dass eine langsame Reaktion zwischen unterjodiger Säure und arseniger Säure gemessen wird:

$$HJO + H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + J' + H^{\cdot},$$

wo die Konzentration der unterjodigen Säure durch folgende rasch einstellbare Gleichgewichte bestimmt wird:

$$J_3' \rightleftarrows J_2 + J' \text{ und } J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^{\cdot} + HJO$$

verlangt, dass: $$\frac{-d(J_3')}{dt} = k\,\frac{(H_3AsO_3)(J_3')}{(J')^2(H^{\cdot})}$$

ist, eine Forderung, welcher die Messungen genau entsprechen. Ferner ist $\frac{k}{{}_3k}$ annähernd gleich der gemessenen Gleichgewichtskonstante.

5. Die Reaktion zwischen HJO_3 und HJ;

$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 3J_3'.$$

Dushman[2]) fand die kinetische Gleichung:

$$\frac{-d(JO_3')}{dt} = {}_5k(JO_3')(J')^{1\cdot9}(H^{\cdot})^2,$$

wo k bei 0^0 in einer Versuchsreihe $= 2{\cdot}54 \,.\, 10^{10}$
und in einer andern $= 0{\cdot}84 \,.\, 10^{10}$ ist.
Der Temperaturkoeffizient war $= 1{\cdot}4$.

Der Verfasser nimmt an, dass in der Oxydation des Jodions und in der Reduktion des JO_3'-Ions, die Hypojoditstufe gebildet wird. Die primäre Gleichung kann als pentamolekulare betrachtet werden.

$$JO_3' + 2J' + 2H^{\cdot} = 2HJO + JO'.$$

Diese vier Reaktionen (Paragraphen 2 bis 5) sind auf andere Weise nicht leicht erklärbar, vorausgesetzt, dass die Gültigkeit der van't Hoffschen Beziehung angenommen wird. Die Annahme einer primären

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **9**, 587 (1905).
[2]) Journ. Phys. Chem. **8**, 453 (1904),

Oxydation des Jodions zu der Hypojoditstufe ist in diesem Sinne fast eine notwendige. Die folgenden drei Reaktionen lassen sich am einfachsten durch dieselbe Annahme erklären.

6. Die Reaktion zwischen $HBrO_3$ und HJ;

$$BrO_3' + 6J' + 6H' = 3J_2 + Br' + 3H_2O.$$

Nach den Resultaten von Noyes[1]) ist die kinetische Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = {}_4k(^1/_6\, BrO_3')(J')(H')^2,$$

oder:

$$\frac{-d(BrO_3')}{dt} = {}_4k(BrO_3')(J')(H')^2,$$

wo ${}_4k$ (umgerechnet)[2]) etwa 4.10^3 bei 25°.

Für den Mechanismus dieser Reaktion hat Noyes eine bimolekulare Reaktion:

$$BrO_3' + J' = BrO_2' + JO'$$

und eine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen angenommen. Die Annahme, dass das van't Hoffsche Exponentengesetz für H'-Ionen nicht gilt, scheint in diesem Falle, wo die Reaktion in neutraler Lösung nicht stattfindet, noch willkürlicher als in der H_2O_2-Reaktion[3]). Die primäre Reaktion:

$$BrO_3' + J' + 2H',$$

oder:

$$HBrO_3 + HJ = HBrO_2 + HJO$$

entspricht den kinetischen Resultaten.

Die Annahme, dass Bromsäure primär zu bromiger Säure reduziert wird, wurde später von Luther und Schilow (loc. cit.) durch die Untersuchung gekoppelter Reaktionen als nahezu sicher festgestellt.

7. Die Reaktion zwischen $HClO_3$ und HJ;

$$ClO_3' + 6J' + 6H' = 3J_2 + Cl' + 3H_2O.$$

Nach meinen Untersuchungen ist die kinetische Gleichung für diese Reaktion derjenigen für die Bromsäurereaktion vollkommen analog[4]):

$$\frac{-d(ClO_3)}{dt} = {}_4k(ClO_3')(J')(H')^2.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895); **19**, 599 (1896).

[2]) Noyes hat für die bimolekulare Konstante der Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = k(^1/_6\, BrO_3')(Br')$$

in einer 0·4-norm. HCl-Lösung den Wert ${}_2k = 6{\cdot}45$ (Mittel aus vier Versuchen) gefunden, woraus ${}_4k = {}_2k(^1/_{0{\cdot}04})^2 = 4.10^3$.

[3]) Vergl. Brode, loc. cit. 266.

[4]) Journ. Phys. Chem. **7**, 92 (1903). — Vergl. McCrae, Journ. Chem. Soc. Proc. **19**, 225 (1903), und Sand, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 466 Fussnote (1904).

$_4k$ = (für 30°) (Dissociationsgrad = 1) umgerechnet[1]) = etwa $1{\cdot}3.10^{-3}$.
Temperaturkoeffizient[2]) = etwa 2·6.

Für den Mechanismus wurde die Reaktion:

$$HClO_3' + J' + 2H^{\cdot},$$

oder:

$$HClO_3 + HJ = HClO_2 + HJO$$

angenommen. Die primäre Reduktion der Chlorsäure zu chloriger Säure ist analog der Reduktion der Bromsäure zu bromiger Säure. Andere Gründe für diese Annahme werden in der nächsten Abhandlung gegeben werden.

8. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoffsäure.

$$Cr_2O_7'' + 9J' + 14H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3J_3' + 7H_2O.$$

Nach Versuchen von De Lury[3]) folgt diese Reaktion der kinetischen Gleichung:

$$\frac{-d(Cr_2O_7'')}{dt} = [{}_4k + {}_5k(J')](J')(Cr_2O_7'')(H^{\cdot})^2,$$

wo bei 30° $_4k$ etwa viermal so gross ist als $_5k$.

Der Temperaturkoeffizient = etwa 1·4.

Der Verfasser weist auf die Möglichkeit von zwei unabhängigen Reaktionen hin, ohne einen Versuch zur Aufstellung derselben zu machen. Die eine soll erster Ordnung in bezug auf Jodion sein, die andere zweiter Ordnung. Die beiden primären Reaktionen könnten möglicherweise die folgenden sein.

$$J' + Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} = JO' + 2HCrO_3$$

und:

$$2J' + Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} = 2JO' + H_2Cr_2O_5.$$

In der ersten dieser Reaktionen wird das sechswertige Chrom zu fünfwertigem reduziert, in der zweiten zu vierwertigem. Um die Berechtigung dieser Annahmen zu prüfen, müssen noch weitere Untersuchungen von Chromreaktionen im allgemeinen ausgeführt werden.

---

[1]) $_4k = {}_ak.10^3$.

[2]) Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch eine Temperatursteigerung von etwa 7·3° verdoppelt, nicht durch eine solche von 8·6°, wie in der ursprünglichen Arbeit (Seite 117) angegeben ist.

[3]) Journ. Phys. Chem. **7**, 239 (1903). Sckükarew (Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 353. 1901) hat die Geschwindigkeit dieser Reaktion in Anwesenheit von Thiosulfat (Kompensationsmethode) gemessen und praktisch dieselbe Ordnung gefunden. Dies ist merkwürdig, da, wie Bell gefunden hat, die absolute Geschwindigkeit der Reaktion in Anwesenheit von Thiosulfat eine andere ist (siehe Bell, Journ. Phys. Chem. **7**, 61. 1903).

§ IV. Schluss.

1. Aus diesen Resultaten geht hervor, dass in vielen Reaktionen des Jodions eine primäre Oxydation zu Hypojodit, resp. zu unterjodiger Säure stattfindet.

Es ist aber nicht anzunehmen, dass dieser primäre Vorgang bei allen Reaktionen des Jodions stattfindet. Die kinetischen Untersuchungen von Donnan und Le Rossignol[1]) und von Schükarew[2]) über die Oxydation von Jodion durch die Eisensalze (Kaliumferricyanid, resp. Eisenchlorid) machen es unwahrscheinlich, dass Hypojodit in diesen Reaktionen primär entsteht. Es muss ferner in Betracht gezogen werden, dass in allen Reaktionen, welche in § III beschrieben worden sind, das Oxydationsmittel sauerstoffhaltig war. Wegen dieser Tatsache und wegen des Verlaufs der Eisenreaktionen ist eine Hypojoditbildung bei der Oxydation des Jodions nur für sauerstoffhaltige Oxydationsmittel angenommen worden. Für letztere lassen sich folgende zwei schematische primäre Reaktionen annehmen:

$$\text{Oxydans} + J' + H' = HJO + \text{Oxydans reduziert}$$

und:

$$\text{Oxydans} + J' = JO' + \text{Oxydans reduziert.}$$

2. Im vorhergehenden wurden nur Jodionlösungen, d. h. wässerige Lösungen von Verbindungen von Jod mit Metallen oder „positiven" Radikalen betrachtet. Die Untersuchungen von Seliwanow[3]) zeigen, dass eine Beziehung zwischen unterjodiger Säure und einigen „Nichtmetalljodiden" oder Jodverbindungen mit „negativen" Radikalen angenommen werden muss. Er fand, dass Stickstoffjodverbindungen vom Typus R_1R_2NJ, R_1NJ_2 und NJ_3 sich mit Wasser hydrolysieren und unterjodige Säure bilden; z. B. wird Jodylsuccinimid in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NJ + H_2O \rightleftarrows C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH + HJO.$$

Bei der Zersetzung von unterjodiger Säure wurden Jod und Jodat gebildet. Er zeigte ferner, dass die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen einer analogen Hydrolyse unterliegen. Diese Hydrolysen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen einer wässerigen Halogen-(X_2)lösung:

$$X_2 + H_2O = HXO + X' + H'.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. (Trans.) **83**, 703 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 353 (1901). Wegen der Anwesenheit von Thiosulfat während dieser beiden Reaktionen sind die gefundenen Ordnungen kaum als endgültig festgestellt zu betrachten. Vergl. Bell, Journ. Phys. Chem. **7**, 61 (1903).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3617 (1892); **26**, 423 und 985 (1893); **27**, 1012 (1894).

3. Da HJ ein Reduktionsmittel und Jod (eventuell Trijodion) ein Oxydationsmittel ist, so ergibt sich ohne weiteres die Möglichkeit des folgenden Gleichgewichtes:

$$\text{Oxydans} + HJ \rightleftarrows J + \text{Reduzens}.$$

Für den Vorgang → (für den speziellen Fall, dass das Oxydans direkt zu dem Reduzens reduziert wird) wird nach den früher mitgeteilten Resultaten folgendes Schema gelten:

(primäre Reaktion): $\text{Oxydans} + J' + H^{\cdot} = HJO + \text{Reduzens}$,
(momentane Folgereaktion): $HJO + J' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + J_2$.

Für den entgegengesetzten Vorgang (←) wird aller Wahrscheinlichkeit nach das umgekehrte Schema gelten:

(primäre Reaktion): $J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + J' + H^{\cdot}$,
(Folgereaktion): $HJO + \text{Reduzens} = \text{Oxydans} + H^{\cdot} + J'$.

Dass eine solche Reaktion möglich ist, beweist die oben erwähnte und von Roebuck[1]) untersuchte Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod, welche eine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie zeigt.

Wie man aus dem letzten Schema ersieht, findet keine direkte Reaktion zwischen dem Reduzens und Jod statt, sondern nur eine solche zwischen dem Reduzens und unterjodiger Säure. Es ist deshalb berechtigt, in solchen Reaktionen nicht das Jod, sondern die unterjodige Säure als den „aktiven Bestandteil" einer Jodlösung zu betrachten. Wenn das Hypojodit in der langsamen Reaktion verbraucht wird, so wird die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion von ihrer Konzentration abhängig sein, und da ferner diese Konzentration umgekehrt proportional der $H^{\cdot}$-Ion- und der J'-Ionkonzentration ist, wird eine verzögernde Wirkung dieser beiden Ionen charakteristisch für alle derartigen Reaktionen sein.

Dass das Gleichgewicht $J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + HJ$ bei vielen Reaktionen des Jods eine wesentliche Rolle spielt, ist durchaus wahrscheinlich. Dafür spricht auch die bekannte Tatsache, dass in der Reaktion zwischen Jod und Alkali Jodat nicht direkt, sondern auf dem Wege über die Hypojoditstufe gebildet wird. Aus diesen Erwägungen geht hervor, weshalb bei der Oxydation des Jods zu Jodat durch $HClO$ (vgl. § II) eine Reaktion zwischen HJO und $HClO$ angenommen worden ist.

Die Annahme, dass unterjodige Säure die aktive Substanz in einer Jodlösung ist, gibt eine denkbare Erklärung für die Tatsache, dass die an sich langsam verlaufende Reaktion zwischen Jodlösung und Phenol

[1]) Loc. cit.

durch Jodsäure oder Silberoxyd oder Quecksilberoxyd beschleunigt wird[1]). Die Wirkung der Jodsäure wird darin bestehen, dass sie infolge der Reaktion:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$$

die Konzentration des Jodwasserstoffs klein hält. Das Schema für die Reaktion wird folgendes sein:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + HJ,$$
$$HJO + \text{Phenol} = \text{Jodphenol} + H_2O.$$

Das Silber- oder Quecksilberoxyd kann das gleiche Resultat durch Verminderung der J'-Ionkonzentration hervorbringen. Allerdings muss besonders betont werden, dass eine solche Annahme einer Wirkung der HJO in Reaktionen, wo Jod eine substituierende Wirkung ausübt, speziell im Bereich der organischen Chemie, nur mit äusserster Vorsicht und nach experimenteller Prüfung gemacht werden darf.

4. Aus Analogiegründen ist es wahrscheinlich, dass die für Jod gefundenen Ergebnisse auch für Brom und Chlor gelten werden.

Die Reaktionen von Brom- und Chlorion sind verhältnismässig wenig untersucht worden. Es existieren aber, soweit mir bekannt, keine Versuche, wo die Anwendung des obigen, für die Oxydation von Jodion aufgestellten Satzes auf die Oxydation von Br' oder Cl' unmöglich ist. Man darf also erwarten, dass bei der Oxydation von Chlorion, resp. von Bromion eine primäre Bildung der Hypochlorit-, resp. der Hypobromitstufe erfolgen wird. Einige Beispiele dieser Vorgänge werden in der folgenden Abhandlung gelegentlich ausgeführt werden.

Auch in den Brom- und Chlorlösungen scheinen $HBrO$ und $HClO$ die aktiven Bestandteile zu sein. Nach Jakowkin[2]) ist eine Chlorlösung weitgehend nach folgendem Schema hydrolysiert:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + Cl' + H'.$$

Klimenko[3]) fand, dass die Zersetzung einer Chlorlösung im Sonnenlicht ($Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + {}^1/_2\,O_2$) durch Zusatz von HCl, wodurch das Jakowkinsche Gleichgewicht stark nach der linken Seite verschoben wird, stark verzögert wurde. Da die Verschiebung des Gleichgewichts eine Verminderung der $HClO$-Konzentration bedeutet, so ist zu schliessen, dass die Anwesenheit von $HClO$ für die Sauerstoffbildung massgebend ist. Auch für die Chloratbildung aus Chlor und Alkali hat Förster[4])

[1]) Luther und Schilow (loc. cit. S. 7) nehmen ein Gleichgewicht zwischen Jod und Phenol als möglich an, um diese Reaktion zu erklären.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 613 (1899).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2558 (1895).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **63**, 141 (1901).

gefunden, dass die Reaktion über die Hypochloritstufe geht. Die Reaktion zwischen Brom und Alkali verläuft ebenfalls in ganz ähnlicher Weise.

5. Zum Schluss teile ich einige Berechnungen über das elektromotorische Verhalten der unterjodigen Säure und Jodsäure mit[1]).

Die Oxydationspotentiale der drei Elektroden: unterjodige Säure → Jodion, unterjodige Säure → Jod und Jodat → unterjodige Säure, wurden mit Hilfe der folgenden Daten aus der neuen Arbeit von Luther und Sammet[2]) berechnet:

Die Konstante $\frac{(H^{\cdot})^6 (JO_3') (J')^5}{(J_2)^3} = 2{\cdot}8 \,.\, 10^{-47}$ bei 25^0.

Die Konstante $\frac{(H^{\cdot}) (HJO) (J')}{J_2} =$ annähernd $1 \,.\, 10^{-9}$,

$(> 10^{-10}$ und $< 10^{-8})$,

und die Potentiale in der Form:

$$E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Tropfelektrode}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_1^{\,a} C_2^{\,b}}{C_3^{\,c}} \right),$$

$$E_{(\text{Jod} - J')} = 0{\cdot}905 + 0{\cdot}0295 \log \frac{J_2}{(J')^2},$$

$$E_{(JO_3' - J')} = 1{\cdot}362 + 0{\cdot}0098 \log \frac{(JO_3') (H^{\cdot})^6}{(J')}.$$

Folgende Werte wurden berechnet:

$$E_{(HJO - J')} = 1{\cdot}17 + 0{\cdot}0295 \log \frac{(HJO) (H^{\cdot})}{(J')},$$

$$E_{(HJO - \text{Jod})} = 1{\cdot}43 + 0{\cdot}0295 \log \frac{(HJO)^2 (H^{\cdot})^2}{(J_2)},$$

$$E_{(JO_3' - HJO)} = 1{\cdot}46 + 0{\cdot}0148 \log \frac{(JO_3') (H^{\cdot})^5}{HJO},$$

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte (E_0). Die Werte in der zweiten Kolonne wurden mit Hilfe der Jakowkinschen Konstante $\frac{(HClO) (Cl') (H^{\cdot})}{(Cl_2)} = 448 \,.\, 10^{-4}$ (bei 25^0) und der von Luther und Sammet angegebenen Werte[3]) berechnet.

[1]) Vergl. Luther, Z. f. Elektroch. **8**, 601 (1902).

[2]) Z. f. Elektroch. **11**, 293 (1905).

[3]) Die auf ClO_3' bezüglichen Werte sind unter Voraussetzung der Richtigkeit der von Sand gemachten Annahmen über den Verlauf der von ihm untersuchten Reaktion berechnet (Sand, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 465. 1904).

$E_{Jod-J'}$	= 0·905	$E_{Chlor-Cl'}$	= 1·68
$E_{HJO-J'}$	= 1·17	$E_{HClO-Cl'}$	= 1·78
$E_{JO_3'-J'}$	= 1·362	$E_{ClO_3'-Cl'}$	= 1·79
$E_{HJO-Jod}$	= 1·43	$E_{HClO-Chlor}$	= 1·88
$E_{JO_3'-Jod}$	= 1·454	$E_{ClO_3'-Chlor}$	= 1·81
$E_{JO_3'-HJO}$	= 1·46	$E_{ClO_3'-HClO}$	= 1·79

Sämtliche Zahlen gelten für 25° und sind auf den Ostwaldschen absoluten Nullpunkt bezogen. Aus der Tabelle geht ohne weiteres hervor, dass ClO_3', $HClO$ und Cl_2 stärkere Oxydationsmittel sind als JO_3', HJO und J_2. Ferner ist ersichtlich, dass Jodsäure innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als eine Hypojoditlösung von gleicher Konzentration.

Es scheint mithin (da Hypojodit und nicht Jodat in der primären Reaktion bei der Oxydation von Jodion entsteht), als ob der Reaktionsweg weniger durch die energetischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten der Reaktion bedingt ist, als durch den chemischen Charakter der reagierenden Substanzen. Diesen Satz jetzt schon zu verallgemeinern, wäre verfrüht. Jedenfalls ist die Frage, wovon der Reaktionsweg abhängt, von grossem Interesse.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie von Förster und Gyr, dass bei der Oxydation von Jodion zu Jodat das Jodat sekundär entsteht, ist durch Untersuchungen der Reaktionen von Jodion mit $KMnO_4$, mit $HClO$ und mit Ozon geprüft und bestätigt worden. Es ist gezeigt worden, dass an Stelle der von Förster und Gyr angenommenen primären Jodbildung ebenso gut eine primäre Hypojoditbildung gesetzt werden kann.

2. Aus vorhandenen kinetischen Untersuchungen über die Reaktionen des Jodions mit H_2O_2-, $K_2S_2O_8$-, H_3AsO_4- und HJO_3-Lösungen geht nahezu mit Sicherheit hervor, dass die primäre Reaktion eine Oxydation des Jodions zur Hypojoditstufe ist.

3. Der gleiche Mechanismus (Oxydation des Jodions zur Hypojoditstufe) lässt sich mit den kinetischen Untersuchungen der Reaktionen des Jodions mit $HBrO_3$, $HClO_3$ und Chromsäure vereinbaren.

4. Da in den Reaktionen des Jodions mit sauerstofffreien Oxydationsmitteln nach den wenigen vorhandenen Angaben eine primäre Hypojoditbildung sehr unwahrscheinlich ist, so kann vorläufig nur folgendes mit einem ziemlich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden: Jodion wird von allen sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln primär zu Hypojodit oder unterjodiger Säure oxydiert.

5. Ähnliche Verhältnisse sind mit grosser Wahrscheinlichkeit bei Reaktionen mit Chlor- und Bromion zu erwarten.

6. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Halogensäuren vom Typus HXO die „aktiven Bestandteile“ der wässerigen Halogenlösungen sind.

7. Das normale Oxydationspotential des Vorganges $JO_3' \rightarrow J$ ist höher als dasjenige des Vorganges $HJO \rightarrow J$.

8. Es wurde festgestellt, dass sich Jod in einer Natriumbicarbonatlösung mit Thiosulfat bestimmen lässt, wenn die Lösung genügend Jodion (etwa 0·1-molar) enthält und mit CO_2 gesättigt ist.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Herbst 1904 abgeschlossen. Nach der Niederschrift derselben wurde ich auf eine Notiz von Scrabal[1]) aufmerksam, der zu praktisch demselben Ergebnisse bezüglich der primären Oxydation des Jodions gelangte. Es scheint mir aber hierdurch die Veröffentlichung dieser Abhandlung keineswegs überflüssig geworden zu sein[2]).

---

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 550 (1905).

[2]) Um so mehr, da einige seiner Resultate nicht einwandfrei sind, weil er nicht berücksichtigt hat, dass nach Mylius (Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 688. 1887) die Gegenwart von J' für das Auftreten der blauen Jodstärke notwendig ist.

Abhandlung III.

Zur Kenntnis des Chlordioxyds.

I. Einleitung.

Das Studium der Halogensauerstoffverbindungen hat es im hohen Grad wahrscheinlich gemacht, dass die Säuren vom Typus HXO_3 durch Reduktion nicht direkt in die Halogene übergehen, und dass bei der Reduktion von Chlorsäure (wie von Bromsäure) jedenfalls auch Zwischenstufen mit einem höhern Sauerstoffgehalt als HXO primär entstehen können.

Dafür spricht zunächst die Existenz folgender Reaktionen bei der Chlorsäure:

1. Chlorsäure wird bei etwa 60° von feuchter Oxalsäure zu Chlordioxd reduziert[1]):

$$2\,HClO_3 + H_2C_2O_4 = 2\,ClO_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2\,.$$

2. Chlorsäure zersetzt sich unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure in Perchlorsäure und Chlordioxyd, d. h. in eine höhere und eine niedrigere Oxydationsstufe[2]):

$$3\,HClO_3 = 2\,ClO_2 + HClO_4 + H_2O.$$

3. Chlorsäure und Salzsäure reagieren bei Anwesenheit von wenig Chlorion annähernd nach dem Schema[3]):

$2\,H^{\cdot} + ClO_3^{\prime} + Cl^{\prime}$ oder: $HClO_3 + HCl = ClO_2 + {}^1/_2\,Cl_2 + H_2O.$

In diesen drei Fällen ist es gelungen, eine zwischen der Chlorsäure

---

[1]) Calvert und Davies, Lieb. Ann. **110**, 344 (1859).

[2]) Oechsli, Z. f. Elektroch. **9**, 807 (1903).

[3]) Schacherl, Lieb. Ann. **182**, 193 (1876). Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 242 (1906).

und unterchlorigen Säure liegende Oxydationsstufe, nämlich das Chlordioxyd, quantitativ zu isolieren; hierdurch ist noch nicht bewiesen, dass Chlordioxyd primär entsteht, es könnte auch (solange man keine hypothetischen Chlorsauerstoffverbindungen einführen will) chlorige Säure in Betracht kommen[1]); nur die unterchlorige Säure ist ausgeschlossen; diese müsste sonst sekundär mit $HClO_3$ ClO_2 geben können, was nicht der Fall ist, wie durch eigene qualitative Versuche gezeigt wurde. Unterchlorige Säure entsteht aber unter diesen Versuchsbedingungen ebenfalls nicht primär neben Chlordioxyd; denn, wie erwähnt, ist die Bildung des letztern in den genannten Reaktionen eine quantitative.

Ausser dem Dioxyd (XO_2) kommt noch die chlorige (bzw. bromige) Säure als mögliche höhere Oxydationsstufe, die primär bei der Reduktion entstehen könnte, in Betracht; sie sind schon von frühern Forschern[2]) zur Erklärung der Resultate kinetischer Untersuchungen als primäre Reduktionsstufen angenommen worden. Eine Zusammenstellung und Kritik ihrer Ergebnisse findet sich in einer gleichzeitig erscheinenden Abhandlung[3]). Schon hier mag erwähnt werden, dass Koppelungsversuche von Luther und Schilow das quantitative Auftreten von bromiger Säure als Zwischenstufe bei der Reduktion von Bromsäure durch schweflige Säure so gut wie sicher beweisen.

Die eben angestellten Überlegungen nehmen ohne weiteres an, dass die Reduktion von Chlorsäure und Bromsäure ähnlich verlaufende Vorgänge sind; die Berechtigung hierzu wird in der oben erwähnten Abhandlung[3]) eingehend erörtert werden[4]).

Der Zweck meiner Arbeit war, die eben genannten Stoffe, welche einen Sauerstoffgehalt zwischen HXO_3 und HXO besitzen, näher zu untersuchen, da erst, wenn die Beziehung dieser Substanzen untereinander und zu den andern Halogenverbindungen bekannt ist, man imstande sein wird, die Richtigkeit der Hypothesen über die Reduktion

[1]) Oechsli (loc. cit.) hat eine primäre Reduktion zu chloriger Säure in der zweiten Reaktion und eine Folgereaktion nach der Gleichung $HClO_2 + HClO_3 = 2\,ClO_2 + H_2O$ angenommen.

[2]) Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 118 (1895) und **19**, 599 (1896). — Noyes und Wason, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 210 (1897). — Judson und Walker, Journ. Chem. Soc. Trans. **73**, 410 (1898). — Bray, Journ. Phys. Chem. **7**, 92 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 247 (1906).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217 (1906). Die Analogie auf Jodsäure auszudehnen, erscheint nicht statthaft (vgl. Abhandlung II); vielmehr ist hier gerade die primäre Hypojoditbildung anzunehmen, und es spricht kein bisher bekannt gewordener Versuch dafür, dass etwa jodige Säure eine Rolle spielen könnte.

von Chlorsäure und Bromsäure zu prüfen. Von diesen Stoffen sind nur die Chlorverbindungen, und zwar Chlordioxyd, (ClO_2), und die Chlorite (ClO_2' in Lösung) isoliert worden. Letztere können nur aus ClO_2 als Ausgangsmaterial erhalten werden. Am Ende meiner Untersuchung gelang es mir zu zeigen, dass auch die chlorige Säure selbst in wässeriger Lösung existenzfähig ist, ja sie erwies sich als einigermassen beständig, wenn Hypochlorit sorgfältig ausgeschlossen wird; letzteres reagiert nämlich momentan mit ihr unter Bildung von Chlordioxyd und Chlor, wie ich durch qualitative Versuche zeigte.

Diese Chlorverbindungen, und im besondern ihre Reaktionen in wässeriger Lösung sind verhältnismässig wenig untersucht worden. Es fanden sich viele widersprechende Angaben in der Literatur, und es fehlte an zuverlässigen Analysen- und speziell Titrationsmethoden. Die nächste Aufgabe war, einige ältere Angaben zu kontrollieren und die Titrationsmethoden zu prüfen. Hierbei mussten zum Teil neue Methoden erfunden werden. Dann wurden die Eigenschaften und Reaktionen von Chlordioxyd und seine Beziehung zu den Chloriten, ferner gelegentlich der primären Reduktion von Chlordioxyd zu chloriger Säure auch einige Reaktionen der chlorigen Säure untersucht.

Um eine klare Übersicht über diese Resultate zu ermöglichen, ist im folgenden Abschnitt eine kurze Beschreibung und Kritik der wichtigsten bekannten Untersuchungen über ClO_2 und Chlorite gegeben.

II. Geschichte und Kritik.

1. Chlordioxyd wurde zuerst im Jahre 1815 von Davy[1]) und unabhängig von ihm von Stadion[2]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat hergestellt. Die von Davy vorgeschlagene Formel (ClO_2 nach unserer Bezeichnungsweise) wurde schliesslich durch die Untersuchungen von Pebal[3]) und von Pebal und Schacherl[4]) als richtig erwiesen. Pebals Beweis beruht auf der experimentellen Tatsache, dass zwei Volumina des Gases nach der Explosion ein Gemisch von einem Volumen Chlor und zwei Volumina Sauerstoff liefern. Trotzdem bedienten sich viele Chemiker noch weiter der Formel Cl_2O_4, und die Arbeit von Pebal und Schacherl[4]) wurde daher ausgeführt, um die Dampfdichte des Gases direkt zu messen. Sie

[1]) Phil. Trans. **105**, 214 (1815).

[2]) Gilberts Ann. **52**, 197 (1816).

[3]) Lieb. Ann. **177**, 1 (1875). Diese Arbeit enthält eine Zusammenstellung der frühern Untersuchungen über diesen Gegenstand.

[4]) Lieb. Ann. **213**, 113 (1882).

stellten reines Chlordioxyd durch vorhergehende Verflüssigung des Gases dar. Die erhaltenen Resultate stimmten recht nahe mit der Formel ClO_2 überein.

2. Chlordioxyd ist ein schweres Gas von intensiv gelber Farbe und einem scharfen, durchdringenden Geruch[1]). Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet mit letzterm ein schwachgelbes Hydrat von unbekannter Zusammensetzung (Millon[2]), Brandau[3])). Verdünnte Lösungen sind hellgelb, konzentrierte dunkler bis orange gefärbt. Flüssiges Chlordioxyd besitzt eine intensiv rotbraune Farbe (Faraday[4]), Millon, Pebal), nicht unähnlich derjenigen des Broms, doch ist es durchsichtiger. Die Angabe Millons, dass die Flüssigkeit bei 20° oder noch höher siedet, wurde durch Pebal[5]) und später durch Schacherl[6]) richtig gestellt. Der Siedepunkt liegt bei 9·9° bei einem Druck von 730·9 mm (auf 0° reduziert). Die Flüssigkeit und das unverdünnte Gas sind äusserst explosiv, lassen sich aber bei niedrigen Temperaturen, und wenn der Apparat rein ist, und Berührung mit organischen Substanzen (Gummi, Kork) vermieden wird, verhältnismässig sicher handhaben. Ist das Gas mit Luft, CO_2 oder Chlor verdünnt, so explodiert es nicht leicht. Chlordioxyd ist ein starkes Oxydationsmittel, sowohl als Gas, als in Lösung. In wässeriger Lösung wird es in der Regel zu Chlorion reduziert. Durch Permanganat lässt es sich zu Chlorsäure oxydieren (Fürst[7])). Eine systematische quantitative Untersuchung der Reaktionen von Chlordioxydlösungen ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

3. Millon stellte Chlorite durch Einwirkung von Chlordioxydlösungen auf Lösungen der Alkalien her. Es findet eine langsame Reaktion statt, bei welcher gleiche Mengen von Chlorit und Chlorat entstehen: $2\,ClO_2 + 2\,KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$.
Silber- und Bleichlorit sind in kaltem Wasser nicht sehr löslich. Das Silberchlorit wurde analysiert. Diese Ergebnisse wurden durch Garzarolli-Thurnlackh und Hayn[8]) bestätigt. Diese Autoren stellten verschiedene Chlorite in reinem Zustand her und fanden, dass Kalium-, Silber- und Bleichlorit die theoretischen Formeln besassen.

4. Grosse Verwirrung wurde indessen durch Millons Entdeckung des sogenannten „Chlorigsäureanhydrids", Cl_2O_3, verursacht. Dieses Gas,

---

[1]) Ich bemerkte, dass sehr verdünnte Lösungen einen nicht unangenehmen, dem Ozon ähnlichen Geruch besitzen.

[2]) Lieb. Ann. **46**, 281 (1843).
[3]) Lieb. Ann. **151**, 340 (1869).
[4]) Phil. Trans. **113**, 194 (1823).
[5]) Lieb. Ann. **177**, 1 (1875).
[6]) Lieb. Ann. **206**, 68 (1881).
[7]) Lieb. Ann. **206**, 76 (1881).
[8]) Lieb. Ann. **209**, 203 (1881).

welches sich aus sauren Lösungen von Chloriten entwickelt (Millon, Schiel[1])), wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumchlorat in Gegenwart eines Reduktionsmittels, arsenige Säure (Millon), Weinsäure, Zucker, Benzol, gewonnen. Garzarolli-Thurnlackh[2]) zeigte aber, indem er sich der Gasanalysenmethode Pebals bediente, dass das in Frage stehende Gas nur ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor in variablen Verhältnissen ist. Das vermeintliche „Cl_2O_3" hat den Gegenstand einer grossen Zahl von Untersuchungen[3]) von Schiel, Carius, Herrmann, Brandau und andern gebildet. Die von ihnen erhaltenen Resultate müssen, mit einigen geringen Abweichungen, für Chlordioxyd gelten. Die Reaktionen des angeblichen Cl_2O_3 mit den organischen Substanzen Alkohol, Benzol und Naphtalin sind untersucht worden. Die Wiederholung dieser Versuche mit reinem ClO_2 und ihre Ausdehnung auf Reaktionen mit noch andern organischen Substanzen dürften zu interessanten Ergebnissen führen[4]).

5. Pebal hat gezeigt, dass das in der Reaktion zwischen $HClO_3$ und HCl entstehende Gas (Euchlorin) ein Gemisch von Chlor und Chlordioxyd ist. Er fand, dass die Flüssigkeit, welche sich aus diesem Gemisch kondensiert, reines ClO_2 ist. Schacherl machte die Beobachtung, dass, wenn er das Gefäss, welches die eben erwähnte Flüssigkeit von etwa — 18° enthielt, in ein Wasserbad von 30° setzte, die Temperatur langsam auf 9·9° stieg und dann konstant blieb, bis fast alle Flüssigkeit verschwunden war. Diese Resultate zeigen, dass Chlor in flüssigem Chlordioxyd praktisch unlöslich ist[5]).

6. Die angeführten Tatsachen stellen die Resultate Brandaus[6]) in ein anderes Licht. Er verflüssigte sein „Cl_2O_3" und benutzte das aus dieser Flüssigkeit entwickelte Gas zur Herstellung seiner wässerigen Lösungen. Seine Beobachtung, dass der maximale Siedepunkt der Flüssigkeit zwischen 8 und 9° lag, erfordert eine ganz andere Interpretation, als er (unter der Voraussetzung der Richtigkeit von Millons Angabe über den Siedepunkt des reinen ClO_2) angenommen hatte. Der Siede-

---

[1]) Lieb Ann. **112**, 73 (1859).

[2]) Lieb. Ann. **209**, 184 (1881). Literaturangaben über die Herstellungsmethoden von „Cl_2O_3" finden sich in dieser Abhandlung.

[3]) Sämtlich in Lieb. Ann. enthalten. Vgl. Dammer.

[4]) Diese Arbeit ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

[5]) Aus dem Gesagten folgt, dass flüssiges „Cl_2O_3" nicht ohne weiteres aus flüssigem Chlordioxyd und Chlor hergestellt werden kann. (Vgl. die Bildung von N_2O_3 aus NO_2 und NO). Daher ist die Existenzfähigkeit des Cl_2O_3 als Flüssigkeit unter gewöhnlichen Umständen unwahrscheinlich.

[6]) Lieb. Ann. **151**, 340 (1869).

punkt seiner Lösung beweist indessen, dass er keineswegs mit „Cl_2O_3“, sondern mit fast reinem ClO_2 gearbeitet hatte. Dass seine Analysen trotzdem zu der Formel Cl_2O_3 führten, musste auf einem Mangel seiner Analysiermethode beruhen. Um die Gesamtmenge des Chlors in seiner Lösung als Chlorion zu bestimmen, hatte er das Chlordioxyd mit Kaliumnitrit reduziert. Da in ähnlichen von mir untersuchten Reduktionen des Chlordioxyds beobachtet wurde, dass eine quantitative Reduktion zu Chlorion nicht stattfand, sondern dass Chlorsäure entstand, so schien es wahrscheinlich, dass hierdurch der Fehler bei der Brandauschen Methode bedingt war. Angestellte Untersuchungen bestätigten diese Vermutung (vergl. § V).

7. Unsere Kenntnisse von Chlordioxyd in gasförmigem Zustand sind nach dem Gesagten recht umfassend. Meine eigenen Untersuchungen haben sich auf wässerige Lösungen von Chlordioxyd beschränkt, worüber verhältnismässig wenig bekannt ist.

Vor allem galt es, Titriermethoden nachzuprüfen, bzw. neue ausfindig zu machen. Nahe lag vor allem die Reaktion mit Jodwasserstoff:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + 2H_2O + Cl'.$$

Diese erwies sich als durchaus geeignet in Übereinstimmung mit Versuchen von Reychler[1]) und Oechsli[2]); Garzarolli-Thurnlackh[3]) kommt allerdings auf Grund von Versuchen von Cohn[4]) zum entgegengesetzten Resultat, aber zu Unrecht: denn die Abweichungen bei den Versuchen Cohns hatten ihre Ursache darin, dass seine ClO_2-lösungen Chlorsäure enthielten.

Dagegen ist die Ferrosulfatmethode, die Garzarolli-Thurnlackh empfiehlt, und die von Brandau[5]) benutzte Methode mit schwefliger Säure unbrauchbar; es entsteht nämlich in dieser Reaktion Chlorsäure, und ein Teil der Versuchsergebnisse dieser Forscher ist deshalb unrichtig.

III. Herstellung der Lösungen, analytische Methoden usw.

1. Das Chlordioxyd, mit Kohlensäure gemischt, wurde aus einem feuchten Gemenge von Kaliumchlorat und Oxalsäure unter Ausschluss von direktem Licht dargestellt, mit wenig Wasser gewaschen und in

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. **25**, 659 (1901).

[2]) Loc. cit. Diese Arbeit erschien während meiner Untersuchungen über diese Frage. [3]) Lieb. Ann. **209**, 184 (1881).

[4]) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 53 (1861).

[5]) Lieb. Ann. **151**, 340 (1869).

Wasser bei 0° aufgelöst. 0.2-molare Lösungen (1 ClO_2 in 5 Liter) liessen sich leicht darstellen. Der Apparat bestand vollständig aus Glas, indem das Gasableitungsrohr mit dem Kolben mittels eines Glasschliffes verbunden war. Der Zusatz von Wasser (20 ccm auf etwa 40 g $KClO_3$ und 150 g Oxalsäure), wodurch sich diese Methode von der üblichen[1]) unterscheidet, bewirkt eine grössere Gleichmässigkeit des Gasstroms bei einer niedrigern Temperatur (60 statt 70—80°). Ferner scheinen die Lösungen einen kleinern Gehalt an Chlorsäure und Salzsäure zu besitzen.

In einigen Versuchen wurden (nach der Methode von Reychler[2]) aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure hergestellte Lösungen des Gases benutzt. In diesen Fällen ist der Buchstabe (R) in Klammern hinter der Formel für Chlordioxyd gegeben (z. B. $ClO_2(R)$). Wie weiter unten gezeigt wird, sind derartige Lösungen immer mit Chlor verunreinigt.

2. Die Chloritlösungen wurden durch die Wirkung von überschüssigem Alkali (KOH oder $NaOH$) auf wässerige ClO_2-Lösungen bereitet[3]). $2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$. Das Ende dieser langsamen Reaktion erkannte ich an der Entfärbung der Lösung. Alle Lösungen enthielten ClO_3'-Ion und waren alkalisch. Sie waren sehr beständig; eine Lösung änderte ihren Oxydationswert in sechs Monaten nicht merklich.

3. Chlorige Säure. Zuerst war es fraglich, ob wässerige Lösungen von chloriger Säure ($HClO_2$) existenzfähig seien. Beim Ansäuern der ersten von mir bereiteten Chloritlösungen, welche aus chlorhaltigen ClO_2-Lösungen hergestellt worden waren und deshalb ClO' enthielten, entstand sofort ClO_2. Ich merkte aber später mit andern reinern Lösungen, dass diese ClO_2-Bildung (an der gelben Farbe bemerkbar) in verdünnter schwefelsaurer Lösung langsam war, und dass sie durch Zusatz von Chlor- und Hypochlorition beschleunigt wurde[4]). Ein kleiner Zusatz von arseniger Säure, die bekanntlich mit Cl_2 und $HClO$ rasch, mit ClO_2 nach eigener Erfahrung langsam reagiert, bewirkte, dass verdünnte angesäuerte Lösungen mehr als eine Stunde farblos blieben, wobei ihr Oxydationswert nur langsam abnahm. Dies bedeutet,

[1]) Calvert und Davies, Lieb. Ann. **110**, 344 (1859). — Oechsli, Loc. cit 822.

[2]) Bull. de la Soc. chim. **25**, 659 (1901). Vgl. Holleman, Anorganische Chemie (neue Auflage).

[3]) Vgl. Millon, Garzarolli-Thurnlackh, Reychler und Oechsli, loc. cit.

[4]) Der qualitative Nachweis für Chlorite besteht gerade in dem Auftreten von ClO_2 beim Ansäuern (gelbe Farbe und Geruch), welches durch Zusatz von HCl oder Erwärmen beschleunigt werden kann.

dass die farblose Lösung $HClO_2$ enthielt, von deren Existenzfähigkeit man bisher nichts wusste. Da in diesen Lösungen noch $HClO_3$ vorhanden war, welche wahrscheinlich mit $HClO_2$ langsam reagiert:

$$HClO_3 + HClO_2 = 2\,ClO_2 + H_2O,$$

so ist es nicht ausgeschlossen, dass vollständig reine $HClO_2$-Lösungen noch viel beständiger sein würden.

Sie ist ein sehr starkes Oxydationsmittel und zeigt ähnliche Wirkung wie ClO_2, während ClO_2' (d. h. alkalische Chloritlösungen) dagegen keine starken oxydierenden Wirkungen ausüben.

Titrationsmethoden.

4. Da das ClO_2 in wässeriger Lösung einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt und daher beim Aufsaugen in die Pipette stark verdunstet, so sind die obersten Schichten stets zu verdünnt. Bei konzentrierten Lösungen würden durch diesen Umstand grosse Fehler bedingt werden, und es sind deshalb Pipetten verwendet worden, wie sie schon Jakowkin[1]) empfohlen hat, und welche sich auch in diesem Falle ausserordentlich gut bewährt haben. Das Prinzip beruht darauf, dass die verdünnten obern Schichten der Lösung über einem Dreiweghahn in der Pipette zurückgehalten werden. Die Titration der konzentrierten Lösungen wurde mit einer kleinen, rasch ausfliessenden Pipette dieser Art ausgeführt, deren Gehalt unterhalb des Hahnes 2·62 ccm betrug. Beim Entleeren wurde die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit getaucht, und nach dem Ausfliessen wurde sie (unterhalb des Hahnes) mit Wasser nachgespült. Wegen letztern Verfahrens und der Kleinheit der Pipette wurde sie als Aufnahmepipette mit Quecksilber kalibriert.

5. Das in dieser Arbeit als „Jodtitration" bezeichnete Verfahren gelangte in der folgenden Weise zur Ausführung. Zu 50 ccm 0·1—0·2-norm. Jodkaliumlösung wurden zunächst eine gemessene Menge der fraglichen Lösung und hierauf 3—5 ccm 2-normaler Schwefelsäure hinzugefügt. Nach drei Minuten wurde dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (meistens 0·1-normal) titriert. Das Warten war nötig, weil die letzten Stadien der Reaktion nicht unmessbar rasch verliefen, und weil beim allzu frühzeitigen Hinzufügen des Thiosulfats ein Teil desselben zu Sulfat oxydiert werden würde[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 626 (1899).

[2]) Da das ClO_2 augenblicklich verschwand, konnte diese Oxydation nur durch Halogensauerstoff-Zwischenstufen (z. B. Jodsäure) verursacht werden. Bezüglich der weitern Untersuchung der Reaktion zwischen Jodion und ClO_2 und der Bestimmung der Zwischenstufen siehe § V und Abhandlung IV.

Nach Vermeiden dieses Fehlers wurde der Titrationswert einer ClO_2-Lösung oder einer Chloritlösung völlig konstant gefunden, unabhängig von der Konzentration der verwendeten Reagenzien und von der Reihenfolge ihrer Mischung. Diese Unabhängigkeit des Titrationswertes macht es sehr wahrscheinlich, dass die Reaktionen mit Jodion in saurer Lösung nicht von störenden Nebenreaktionen begleitet sind.

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$$
$$ClO_2' + 4J' + 4H^{\cdot} = 4J + Cl' + 2H_2O.$$

Die Genauigkeit der Messungen geht aus den folgenden Angaben hervor.

Tabelle 1.

Das in Freiheit gesetzte Jod verbraucht in aufeinanderfolgenden Titrationen:

Lösung	Volumen ccm	ccm 0·1-norm. Thiosulfat			
ClO_2	2·62	15·63	15·68	15·61	15·60
„	2·62	26·20	26·28	26·30	26·25
Chlorit	10	12·65	12·70	12·70	—
„	2·62	9·6	9·65	9·63	—

Etwa vorhandenes Chlor wird mit dem Chlordioxyd, etwa vorhandenes Hypochlorit mit dem Chlorit mit titriert; Chlorsäure, resp. ClO_3' dagegen nicht.

6. Eine andere Jodtitration in neutraler KJ-Lösung „Jodtitration neutral“ wird oft gebraucht, um Cl_2 neben Chlordioxyd annähernd zu bestimmen. Eine nähere Beschreibung der Methode findet sich im Anhang zu § V, 1; hier mag nur erwähnt werden, dass das Prinzip der Methode von der Tatsache ausgeht, dass etwa fünfmal soviel Jod in saurer Lösung als in neutraler durch reines ClO_2 ausgeschieden wird, während für Cl_2 die Mengen in beiden Fällen dieselben sind.

7. Mittels der „Ferrosulfattitration“ wurden Chlorsäure allein, $HClO_3 + ClO_2$, event. $+ Cl_2$ und $ClO_3' + ClO_2'$, event. $+ ClO'$ bestimmt. Falls es sich um die Bestimmung reiner Chlorsäurelösungen handelte, wurde die $HClO_3$ mit überschüssigem Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure (unter Kohlensäure) einige Minuten bei 100° behandelt. Nach Abkühlen unter CO_2[1]) wurde das überschüssige Ferrosulfat in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. In den andern Fällen wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt (um Verlust von ClO_2 zu vermeiden) und dann wie oben behandelt. Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und ClO_2 ist eine rasch verlaufende (praktisch mo-

[1]) Oechsli, Z. f. Elektroch. 9, 811 (1903).

mentan), ist aber für die Bestimmung von ClO_2 allein nicht brauchbar, weil Chlorsäure während der Reaktion entsteht (s. § V).

Die Permanganatlösung wurde durch die Jodtitration mit der Thiosulfatlösung verglichen. Letztere wurde mit reinem Kaliumbichromat[1]) eingestellt.

8. Die andern angewendeten Titrationsmethoden sind folgende: Verdünnte Säuren wurden mit Barytwasser, konzentrierte mit kohlensäurefreier Natronlauge, und Alkalien mit Salzsäure titriert (Indikator: Phenolphtaleïn); Kaliumtetroxalat diente zur Einstellung der Barytwasserlösung, mit welcher die andern Lösungen verglichen wurden.

Chlorion wurde in neutraler Lösung mit Silbernitrat titriert (Indikator: Kaliumchromat). Die $AgNO_3$-Lösung wurde gegen die Salzsäurelösung eingestellt. Ein Kontrollversuch mit reinem Chlornatrium zeigte, dass die Einstellung eine genaue war.

Ferner wurde mittels Kaliumtetroxalat die $KMnO_4$-Lösung und die Barytlösung miteinander verglichen.

Die verschiedenen Lösungen stimmten immer miteinander innerhalb weniger als 0·5 % überein.

9. Die Bestimmung der Konzentration der in einer Chlordioxydlösung vorhandenen Säuren (HCl und $HClO_3$) beruht auf der Tatsache, dass ClO_2 [und auch Chlor[2])] aus der Lösung durch einen Luftstrom leicht entfernt werden können. In der resultierenden farblosen Lösung, welche in einer sauren Jodkaliumlösung kein Jod in Freiheit setzte, wurde die Säure-, Chlorid- und die Chloratkonzentration bestimmt. Die öfters bestätigte Tatsache, dass die Säuretitration = der Summe der andern zwei Titrationen war, bewies, dass nur diese zwei Säuren vorhanden waren. Versuche mit derselben Lösung zeigten, dass die Ergebnisse der Titration reproduzierbar waren. Diese analytische Methode ist deshalb wichtig, weil sie die Reaktionen des ClO_2 (wie Zersetzung z. B.) zu verfolgen erlaubt; wegen der Flüchtigkeit des Stoffes würde das Vergleichen der Oxydationswerte zu verschiedenen Zeiten nur sehr ungenaue Resultate geben.

10. Als Belege dafür, dass die Differenz der „Ferrosulfat-“ und der „Jodtitration“, einer ClO_2-Lösung, gleich ist der in Lösung vorhandenen Chlorsäuremengen, die nach dem Entfernen des ClO_2 direkt bestimmt wurde (siehe oben), seien folgende Versuche angeführt:

---

[1]) Wagner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 453 (1899).

[2]) Vgl. Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 617 (1894).

Tabelle 2.

Ferrosulfattitration ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$		Jodtitration ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat	Differenz	Freie Chlorsäure ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$
2·62 ccm geben:	a. 15·95	15·45	0·50	0·46[1])
	b. 20·03	16·57	3·46	3·50
	c. 20·85	18·45	2·40	2·44
	d. 20·30	6.20	14·10	14·10

Ich hatte also drei voneinander unabhängige Wege, um die $HClO_3$-Menge festzustellen:

1. Die Differenz der „Ferrosulfat-“ und „Jodtitration“.

Nach Entfernen des ClO_2:

2. Direkte Titration mit Ferrosulfat.

3. Die Differenz der Säure- und Chloridkonzentration.

Von diesen wurde die erste, weil ungenau, am wenigsten gebraucht. Nach Oechsli ist auch für Chloritlösungen die Differenz der Ferrosulfat- und Jodtitration der Chloratmenge gleich.

Analyse der Lösungen.

11. Alle Chlordioxydlösungen enthielten mehr oder weniger Chlorsäure und Salzsäure; beim Aufbewahren der Lösung nahm die Säurekonzentration beständig zu, aber im Dunkeln nur sehr langsam[2]). Folgende Tabelle zeigt die Anfangskonzentration der beiden Säuren. Die letzte Spalte der Tabelle („Überschüssiges HCl“) enthält den Mehrgehalt an Salzsäure über diejenige Menge, welche nach der Gleichung $6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl$ der gefundenen Chlorsäuremenge entsprechen würde.

Tabelle 3.

Methode der Darstellung	HCl	$HClO_3$	Überschüssige HCl
1. $KClO_3$ + feuchte Oxalsäure	0·0012-molar	0·0005-molar	0·0011-molar
2. „ „ „	0·0003- „	0·0002- „	0·0003- „
3. „ „ „	0·0014- „	0·0007- „	0·0013- „
4. „ „ „	0·0020- „	0·0036- „	0·0013- „
5. „ „ „	0·0010- „	0·0002- „	0·0010- „
6. Ohne Wasserzusatz (80°)	0·0080- „	0·0060- „	0·0068- „
7. Reychlers Methode	0·0021- „	0·0020- „	0·0017- „
8. „ „	0·0013- „	0·0019- „	0·0009- „

Es ist klar, dass die gewöhnliche kohlensäurehaltige Lösung nur sehr wenig Salzsäure und Chlorsäure enthält. Die verhältnismässig hohe

[1]) Die Titration a. wurde mit 20 ccm (b. und c. mit 10 ccm) ausgeführt, und für das Volumen 2·62 ccm umgerechnet.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 221 (1906).

Salzsäurekonzentration ist (wenigstens zum Teil) auf die im Wasser oder in der Oxalsäure spurenhaft vorhandenen organischen Verunreinigungen zurückzuführen. Da die Lösungen immer HCl-haltig waren, brauchte auf die Anwesenheit von $HClO$ nicht gerechnet werden, weil diese nach der Gleichung $HCl + HClO = Cl_2 + H_2O$ reagiert haben würde, so dass es lediglich auf eine Bestimmung des Chlors hinausläuft.

12. Der Chlorgehalt der ClO_2-Lösungen wurde nach drei Methoden bestimmt.

a. Am genauesten lässt er sich bestimmen durch Vergleichen der „Ferrosulfattitration", mit der in der resultierenden Lösung anwesenden Chloridmenge[1]):

$$ClO_2 + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} = Cl' + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$
$$1/2\,Cl_2 + \quad Fe^{\cdot\cdot} \qquad = Cl' + \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Das Verhältnis Oxydationswert: Chloridmenge ist gleich 5 : 1 für ClO_2 und 1 : 1 Chlor. Der Chlorgehalt [Anzahl Verbindungsgewichte ($^1/_2\,Cl_2$) auf 100 Mole ClO_2] lässt sich aus dem gefundenen Wert dieses Verhältnisses berechnen.

In den folgenden Versuchen wurde die Chloridmenge gravimetrisch als $AgCl$ bestimmt. Eine Korrektion wurde für die „überschüssige Salzsäure" (siehe letzte Tabelle) angebracht. Die Analyse zweier verschiedener ClO_2-Lösungen ergab:

Tabelle 4.

	(a)	(b)
Oxydationswert entspr.	113·2	110·7 ccm . $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$
Chlorsilber gefunden	0·3262 g	0·3210 g
„Korrektion für HCl"-Überschuss	— 0·0009 g	— 0·0020 g
Chlorsilber für „ClO_2" berechnet	0·3249 g	0·3174 g
Differenz	+ 0·0004 g	+ 0·0016 g
Chlorgehalt auf 100 Mole ClO_2	0·1	0·5 Verbindungsgewichte Chlor ($^1/_2\,Cl_2$)

Das Resultat, dass die kohlensäurehaltige Lösung so gut wie kein Cl_2 enthält, stimmt mit den von Calvert und Davies und Cohn auf einem unabhängigen Wege gefundenen Ergebnissen überein. Umgekehrt darf man schliessen, dass in der Reaktion mit Ferrosulfat (und deshalb auch in der Reaktion mit Jodion) keine störenden Nebenreaktionen, wie Sauerstoffbildung stattfinden.

b. Diese Methode von Calvert und Davies wurde angewandt, um den Chlorgehalt von drei, nach der Methode von Reychler herge-

[1]) Diese Methode ist praktisch dieselbe wie die von Oechsli gebrauchte, nur gibt sie in den hier angewendeten Formen wesentlich genauere Resultate.

stellten ClO_2-Lösungen zu bestimmen. Das Chlordioxyd (und die Chlorsäure) wurde mit schwefliger Säure zu Chlorion reduziert, und die Mengen der entstandenen SO_4' und Cl' gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 5.

	Baryumsulfat	Chlorsilber	Chlor auf 100 ClO_2 (ber.)
1.	0·9486 g	0·2373 g	2·2 Verbindungsgewichte Chlor
2.	1·3600 g	0·3482 g	5·4 „ „
3.	1·3460 g	0·3444 g	5·2 „ „

Jede Bestimmung ist das Mittel aus zwei Versuchen. Der Fehler im Resultat ist weniger als 0·5 Teile Chlor ($^1/_2$ Cl_2) auf 100 Mole ClO_2. Der Chlorgehalt nimmt mit der Zeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat zu. Diese Zeit war in 1. 4 Stunden, in 2. und 3. 12 Stunden (alle drei im Dunkeln).

Man sieht daraus, dass die nach Reychler hergestellten Lösungen vielmehr Cl_2 enthalten und aus Tabelle 3 auch mehr HCl und $HClO_3$ als die aus Oxalsäure hergestellten Lösungen.

c. Folgende Methode gibt eine direkte, und daher für sehr kleine Chlormengen geeignete Bestimmung des Chlorgehalts der Lösung. Sind aber beträchtliche Chlormengen vorhanden, dann ist sie nicht genau, wie später ausgeführt wird. Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass man die Chloridkonzentration der Lösung vor und nach der Reaktion des ClO_2 mit Alkali bestimmt. Vorher findet man nur das von Anfang an als Salzsäure vorhandene Cl'-Ion. Nachher hat sich, nach der Gleichung:

$$2\,Cl_2 + 2\,OH' = Cl' + ClO' + H_2O$$

neues Cl'-Ion gebildet, so dass man die Summe des ursprünglichen und des neugebildeten feststellt. Die Methode setzt voraus,

1. dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

kein Chlorion (etwa in einer Nebenreaktion) gibt;

2. dass $ClO_2' + ClO'$ während der Titration des Cl'-Ions nicht unter Bildung von Chlorion weiter reagieren.

Punkt 1 trifft in der Tat zu, wie später sich finden wird. Punkt 2 gilt nur für sehr verdünnte Hypochloritlösungen, und aus diesem Grunde versagt die Methode bei grossen Cl_2-Mengen[1]).

Die Vorzüglichkeit des Verfahrens für kleine Cl_2-Mengen erhellt daraus, dass die Differenz der gefundenen Chloridmengen vor und nach

[1]) Zur Ausführung der Titration musste erst vorsichtig mit H_2SO_4 neutralisiert werden; die Analysenwerte waren für geringe Hypochloritkonzentration gut, bei grössern variabel. Es wurde immer der niedrigste relativ konstante Wert genommen.

der Reaktion mit Alkali gleich der Hälfte des ursprünglichen Chlorgehalts ist; und im ungünstigsten Fall, in dem also ClO' zu Cl' reduziert worden ist, ist die Differenz gleich der ursprünglichen Cl_2-Menge, so dass man einen untern und einen obern Wert für den Chlorgehalt zu bestimmen vermag. Der Versuch hat nach dieser Methode ergeben, dass die kohlensäurehaltige ClO_2-Lösung weniger als 0·4 Verbindungsgewicht ($^1/_2\,Cl_2$) auf 100 ClO_2 enthielt. Dagegen fanden sich in $ClO_2(R)$-Lösungen mehr als 2 und weniger als 4 Verbindungsgewichte $^1/_2\,Cl_2$ auf 100 ClO_2, bzw. in andern Fällen zwischen 4 und 8, bzw. 5·5 und 11. Die andern schon beschriebenen Analysenmethoden führten zum gleichen Resultat.

Der kleine Chlorgehalt bei den kohlensäurehaltigen ClO_2-Lösungen beweist noch, dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

in verdünnten Lösungen praktisch ohne Cl'-Ionbildung stattfindet.

Die Angabe von Reychler, dass Nebenreaktionen auftreten, hat ihren Grund darin, dass in seinen Lösungen Cl_2 vorhanden war.

Es mag hier erwähnt werden, dass ich wegen der Lichtempfindlichkeit des ClO_2 alle die im folgenden beschriebenen Erscheinungen im Dunkeln verfolgt habe; dies gilt vor allem auch von den untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten.

IV. Molekularzustand des Chlordioxyds in wässeriger Lösung und Chlordioxydhydrat.

1. Der Molekularzustand des Chlordioxyds in wässeriger Lösung musste untersucht werden, da sonst die Resultate der kinetischen Untersuchungen nicht sicher zu beurteilen waren. Auch war es von grossem Interesse, festzustellen, wie weit die Lösungen hydrolysiert waren.

Es wurde sowohl der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und CCl_4, wie die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung bestimmt.

2. Der Verteilungskoeffizient:

$$\left(\frac{\text{Konzentration des Chlordioxyds in der } CCl_4\text{-Phase}}{\text{Konzentration des Chlordioxyds in der Wasserphase}}\right) = \mu$$

wurde für verschiedene Konzentrationen bei 0 und bei 25° gemessen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen gegeben.

Die Messungen gestalten sich folgendermassen: Die verschiedenen Lösungen wurden in Flaschen oder in geschlossenen Röhren zuerst bei 0° geschüttelt, und die Konzentration des Dioxyds in den zwei Phasen

durch die Jodtitration bestimmt. Jede Messung wurde mehrmals wiederholt, so dass die Resultate bei 0°, mit Ausnahme der in den verdünntesten Lösungen, recht genaue sind. Dieselben Lösungen wurden auch zu den Messungen bei 25° verwandt. Diese Resultate sind nicht so genau, wie die bei 0°.

Der Einfluss von Zusätzen von Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Kaliumchlorid auf μ wurde auch bestimmt.

Tabelle 6.

Verteilungskoeffizient $\mu = \frac{(ClO_2) \text{ in } CCl_4\text{-Phase}}{(ClO_2) \text{ in Wasserphase}}$.

Bei 0°.			Bei 25°.		
Konz. in der wässerigen Phase	Anzahl der Messungen	μ	(ClO_2) in der Wasserphase	Anzahl der Messungen	μ
0·164-molar	2	1·270	0·121-molar	1	1·69
0·123- „	2	1·270	0·102- „	1	1·66
0·122- „	3	1·268	0·103- „	2	1·67
0·060- „	2	1·224	0·057- „	1	1·65
0·046- „	2	1·210	0·035- „	1	1·66
0·033- „	2	1·210	0·029- „	1	1·63
0·010- „	2	1·180	0·0070- „	1	1·61
0·0060- „	2	1·174	0·0041- „	1	1·60
0·0040- „	2	1·15	0·0030- „	2	1·60
0·0016- „	1	1·17			

Einfluss einer Säure H_2SO_4 in 0·453-norm. Lös. (a)
0·111-norm. Lös. (b)

	Anzahl		μ	μ ber. für wäss. Lösung	Anzahl		μ	μ ber. für wäss. Lösung
(a)	0·197	2.	1·356	(1·28)	0·160	1.	1·75	(1·68)
(b)	0·0282	3.	1·226	(1·20)	0·021	2.	1.63	(1·63)

Einfluss des ClO_3'-Ions ($KClO_3$ 0·070-molar. Lös.).

Bei 0° 0·029-molar 4 $\mu = 1·219$ (1·20)

Einfluss des Cl'-Ions (KCl 0·1-molar. Lös.).

Bei 0° 0·029-molar . 2 $\mu = 1·216$ (1·20)

Der Verteilungskoeffizient ändert sich sehr wenig; nur um ungefähr 10 % mit der Verdünnung, während die Konzentration in der wässerigen Phase um das Hundertfache verkleinert wird. Es ist deshalb anzunehmen, dass der Molekularzustand in den zwei Lösungen gleich ist, und dass die wässerige Lösung praktisch nicht dissociiert ist.

Verdünnte Schwefelsäure (0·1-norm.) und eine verdünnte ClO_3'-Ionlösung haben so wenig Einfluss auf μ, dass eine messbare Hydrolyse

in $HClO_2$ und $HClO_3$ kaum anzunehmen ist[1]). Es ist allerdings möglich, dass die Hydrolyse sehr langsam stattfindet. Da aber Lösungen verschiedenen Alters gebraucht wurden, und die Dauer der Versuche eine sehr verschiedene (von ein bis drei Tage) war, ist eine merkliche Hydrolyse, selbst eine langsam verlaufende, unwahrscheinlich.

Die Angabe von Oechsli, dass die Lösung schlecht leitet, stimmt mit diesem Resultat überein.

Es ist deshalb anzunehmen, dass die beiden Lösungen entweder nur Cl_2O_4 oder nur ClO_2 Moleküle enthalten.

3. Folgende Messungen der Gefrierpunktserniedrigung wurden durchgeführt, um zu entscheiden, ob die wässerige Lösung ClO_2- oder Cl_2O_4-Moleküle enthält. Die übliche Methode wurde benutzt, nur befand sich die Lösung in einem geschlossenen Gefäss, und es wurde elektromagnetisch gerührt[2]).

Zu den Vorversuchen wurden die mit CO_2 gesättigten Lösungen gebraucht. Die Gefrierpunktserniedrigung für eine bei 0° frisch gesättigte CO_2-Lösung wurde zu 0·100, 0·102, 0·094 und 0·122°[3]) gefunden. Eine Korrektion von 0·100° für CO_2 und eine weitere Korrektion für die durch direkte Messung gefundene Säure in der Lösung wurden angebracht. Die Chlordioxydkonzentration wurde nachträglich durch die Jodtitration bestimmt.

Tabelle 7.

Vorversuche.

Chlordioxydkonzentration	Gemessene Erniedrigung	Korrektion	Erniedrigung korrigiert	Erniedrigung ber. für ClO_2	Erniedrigung ber. für Cl_2O_4
Alte Lösung 0·5975-norm.	0·327°	0·130	0·197	0·221	0·110
Frisch hergest. Lösung 0·5975-norm.	0·342°	0·117	0·225	0·221	0·110

Im ersten Versuch war die (alte) ClO_2-Lösung offenbar mit CO_2 nicht mehr gesättigt.

Zu den andern Versuchen wurden kohlensäurefreie Lösungen genommen, welche durch Auflösen von flüssigem Chlordioxyd in Wasser (bei 0°) hergestellt worden waren. Auf diese Weise ist es möglich,

[1]) Die Tatsache, dass KCl keinen Einfluss hat, spricht dafür, dass die Chlordioxydlösung nicht mit Chlor verunreinigt war.

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, 294.

[3]) Dieser hohe Wert wurde mit einer Walterschen Waschflasche erhalten, durch die das Gas einige Stunden lang geleitet worden war.

sehr konzentrierte Lösungen zu bereiten. Beim Zusatz der Flüssigkeit zum Wasser bildete sich immer Chlordioxydhydrat.

In einigen Versuchen wurde das Hydrat durch Filtrieren von der möglicherweise Chlor enthaltenden Lösung getrennt und in Wasser aufgelöst. Für die Herstellung kleiner Mengen von sehr reinen Lösungen ist diese Methode zu empfehlen, jedoch ist im allgemeinen [und besonders, wenn das Hydrat (oder die Flüssigkeit) frisch hergestellt wird] das Filtrieren nicht nötig.

Tabelle 8.

Chlordioxyd-konzentration	Erniedrigung gefunden	Korrektion Säure	Erniedrigung korrigiert	Berechnet für ClO_2
0·382-norm.	0·170	0·009	0·161	0·141
0·426- „	0·200	0·012	0·188	0·158
0·498- „	0·230	0·002	0·228	0·178
0·531- „	0·223	0·002	0·221	0·196
0·657- „	0·400	0·095	0·305	0·240
1·035- „	0·460	0·005	0·455	0·383
1·092- „	0·470	0·005	0·465	0·404
2·023- „	0·810	0·009	0·801	0·750
	Kryohydratischer Punkt:			
2·00-norm.	0·800	0·010	0·790	0·740

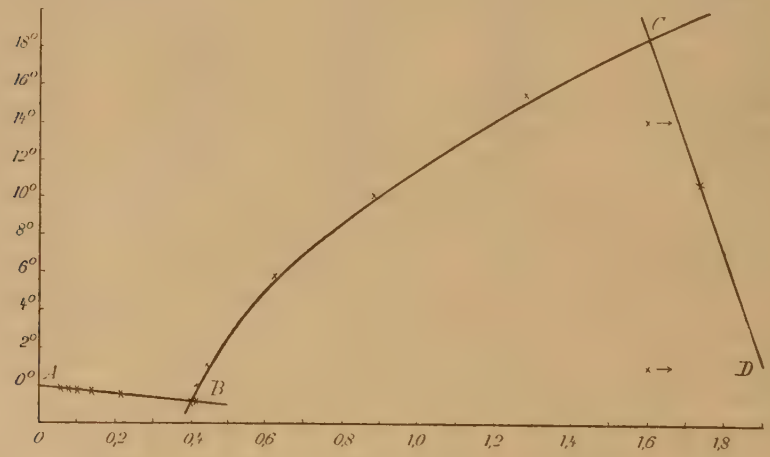
Es folgt hieraus, dass in wässeriger Lösung (und deshalb auch in einer CCl_4-Lösung) die Molekularformel ClO_2 und nicht Cl_2O_4 ist. Das Ergebnis, dass die gemessene Erniedrigung immer grösser ist als die berechnete, ist das übliche Resultat, wenn der gewöhnliche einfache Apparat angewendet wird.

4. In der Tabelle ist gleich der kryohydratische Punkt angegeben worden; er wurde in der Weise aufgefunden, dass mit ClO_2-Hydrat gesättigte Lösungen mit Eis gemischt wurden. Der Punkt fand sich bei $-0{\cdot}79^0$.

Die Versuche wurden etwas erweitert, indem noch andere Punkte auf der Löslichkeitskurve des Chlordioxydhydrats bestimmt wurden. Die Lösungen, mit dem Hydrat als Bodenkörper, wurden in kleinen Flaschen bei der gegebenen Temperatur geschüttelt. Die Konzentration der Lösung liess sich in der gewöhnlichen Weise bestimmen. Wegen der Flüchtigkeit des ClO_2, Schwankungen der Temperatur usw., ist eine grosse Genauigkeit nicht erreicht worden. Bei etwa 15^0 war der Gasdruck der Lösung eine Atmosphäre. Oberhalb dieser Temperatur konnte die Lösung in die Pipette nicht aufgesaugt werden, und die Lösung siedete in einem offenen Gefäss. Es wurde dann in gestöpselten (wegen Explosionsgefahr nicht in zugeschmolzenen) Flaschen geschüttelt.

Die Beobachtung, dass bei höhern Temperaturen die Lösung immer trübe wurde, führte zu der Bestimmung eines Umwandlungspunktes bei 18·2° (Fehler $\pm$ 0·1°), wo die Hydratphase in flüssiges ClO_2 sich umwandelte, und umgekehrt. Bei 18·25° wurde die Lösung trübe, bei 18·1° (in Anwesenheit von Hydrat) wieder klar.

Auch auf der Löslichkeitskurve der mit Wasser gesättigten Flüssigkeit wurden drei Punkte festgelegt. Die bei 1 und bei 14° gemessenen Konzentrationen sind zu klein, da die Lösungen mit der Flüssigkeit nicht gesättigt waren. Diese Lösungen waren unterhalb 18·2° bezüglich des Hydrats übersättigt. Die Resultate sind in folgenden Tabellen und in der Figur gegeben.



Mole ClO_2 →

Tabelle 9.

a. Löslichkeitsbestimmungen des Chlordioxydhydrats.

Kurve *BC*.

	Temperatur	Konzentration
Kryohydratischer Punkt (*B*)	— 0·79°	0·400-molar
	0·0°	0·409- „
	1·0°	0·437- „
	5·7°	0·624- „
	10·0°	0·890- „
	15·3°	1·29- „
Umwandlungspunkt (*C*)	18·2°	1·6- „ (extrapoliert)

b. Löslichkeitsbestimmungen des flüssigen Chlordioxyds.

Kurve *DC*.

	1·0°	> 1·61-molar
	10·7°	1·73- „
	14·0°	> 1·60- „
Umwandlungspunkt (*C*)	18·2°	1·6- „ (extrapoliert)

Die Kurve BC ist nach unten konkav; deshalb ist die Anwesenheit von einem zweiten Hydrat in meinen Versuchen nicht anzunehmen. Einen wahren Schmelzpunkt hat das Hydrat nicht. Die Löslichkeit des flüssigen ClO_2 nimmt mit der Temperatur ab, die des Hydrats zu. Die Umwandlung des Hydrats in eine flüssige Phase und die Lage der Kurven erinnern uns sehr an die Hydrate von Chlor und Brom[1]). Die Analogie ist eine merkwürdige und wird später weiter besprochen werden.

5. Einige Messungen der Zusammensetzung des Hydrats wurden durchgeführt. Das Hydrat wurde auf einer kleinen Porzellanscheibe in einem Trichter gesammelt, mit Filtrierpapier sorgfältig und möglichst rasch getrocknet und in einen mit Wasser teilweise gefüllten und vorher gewogenen Glaskolben gebracht. Der Kolben wurde wieder gewogen, um das Gewicht des Hydrats zu gewinnen, und dann Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Das Gewicht des Chlordioxyds konnte man aus der gemessenen Konzentration berechnen. Die Differenz dieser zwei Zahlen ergab den Wassergehalt des Hydrats.

Wegen der Unbeständigkeit des Hydrats war es unmöglich, dasselbe ganz trocken zu bekommen. Ich habe diesen Fehler so klein wie möglich gehalten, indem ich bei niedrigen Temperaturen (0—5°) arbeitete. Aber der Fehler ist immer vorhanden und kann gross sein. Zum Beispiel fand man für die Zusammensetzung des Chlorhydrats nach dieser Methode $Cl_2 . 10 H_2O$, während nach Roozeboom[1]) die richtige Formel $Cl_2 . 8 H_2O$ ist.

Noch eine andere Fehlerquelle ist vorhanden: Das Hydrat wurde durch Eingiessen von flüssigem ClO_2 in Wasser bei 0° hergestellt. Das flüssige ClO_2 verschwand aber nur langsam, obwohl die Lösung an flüssigem ClO_2 ungesättigt war. Es bildeten sich harzartige Hydratmassen, welche kleine Tropfen von flüssigem ClO_2 enthielten. Die letzten Spuren der Flüssigkeit konnte man aber bei einer höhern Temperatur lösen. Beim Abkühlen muss man zuerst die Lösung allein kühlen, sonst kondensieren sich ClO_2-Tropfen aus der Gasphase, und das Hydrat wäre wieder mit der Flüssigkeit verunreinigt. Die abweichenden Analysen von Brandau dürfen in dieser Weise erklärt werden und nicht durch die von ihm vorgeschlagene Annahme von zwei Hydraten.

Es folgt, dass der Gehalt an Wasser nicht 10 Mole auf 1 ClO_2 übersteigen kann. Wegen der Flüchtigkeit des ClO_2 ist es aber wahr-

[1]) Roozeboom, Recueil 3, 73 (1884).

Tabelle 10.

Analyse des ClO_2-Hydrats.

Temp.	Gewichte Hydrat	Gewichte ClO_2	Wasser berechnet	Anzahl (H_2O) auf 1 ClO_2
12°	0·4690 g	0·1086 g	0·3604 g	12·5 Mole H_2O
12°	0·5260 g	0·1255 g	0·4005 g	11·9 „ „
5°	0·5696 g	0·1497 g	0·4199 g	10·5 „ „
5°	0·7893 g	0·2154 g	0·5739 g	9·96 „ „
0°	0·3335 g	0·0836 g	0·2499 g	11·2 „ „
0°	0·6871 g	0·1710 g	0·5161 g	11·3 „ „

scheinlich, dass der Gehalt viel niedriger ist, möglicherweise:

$$ClO_2 + 8\,H_2O (+ 1\,H_2O).$$

Auch hier kommt wieder die Ähnlichkeit mit dem Chlor zum Ausdruck, dessen Hydrat einen entsprechenden Wassergehalt besitzt und ähnliche Eigenschaften (Farbe usw.) zeigt.

6. Eine noch auffallendere Ähnlichkeit mit dem Chlor fand sich vor: ich beobachtete gelegentlich beim Zufügen von CCl_4 zu einer ClO_2-Lösung bei 0°, die wenig Hydrat enthielt, dass dieses sich nicht löste, sondern dass ein kristallinischer, weissgelber Stoff an den Seiten der Flasche (sowohl im Gasraum wie aus der Flüssigkeit) sich langsam ausschied. Ein Gemisch von 4 ccm CCl_4 und 15 ccm ClO_2-Lösung mit etwas ClO_2-Hydrat erstarrte fast vollständig zu einer losen Masse von nadelförmigen Kristallen. Es handelt sich offenbar um eine aus ClO_2, Wasser und CCl_4 bestehende Verbindung, wie sie ähnlich für Cl_2 schon bekannt ist[1]).

Dass in der Tat ein neuer Stoff vorliegt und nicht etwa ein kryohydratisches Gemisch von ClO_2-Hydrat und CCl_4 geht aus folgendem Versuch hervor: bei einem Versuch mit überschüssigem CCl_4 war die Konzentration in dieser 0·27 molar bei 0°, woraus sich die im Wasser zu 0·21 berechnet. Da die Löslichkeit des Kryohydrats bei 0° 0·41 molar ist, erhellt aus dem Versuch sowohl, dass kein Kryohydrat vorhanden war, und dass die Löslichkeit der neuen Verbindung geringer ist. Sie nimmt aber mit der Temperatur stark zu.

V. ClO_2 wird primär zur Chloritstufe reduziert.

1. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Jodion.

Es ist in Abschnitt III gezeigt worden, dass die Reaktion zwischen ClO_2 und J' in Schwefelsäurelösung nach folgender Gleichung stattfindet:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2\,H_2O.$$

[1]) Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 624 (1899).

In neutraler[1]) Jodionlösung reagiert ClO_2 momentan mit J'-Ion unter Jodausscheidung. Diese Jodmenge beträgt fast genau ein Fünftel des gesamten (titrierten) Jods. Es findet eine wohldefinierte Reaktion statt, bei welcher Jodat und Jod nach folgender Gleichung gebildet werden:

$$3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl' + 3\,J.$$

Diese Reaktion ist für kleine Jodionüberschüsse eine quantitative.

Hier haben wir einen Fall der „stöchiometrischen Gabelung" vor uns, der, wie in der Einleitung erwähnt wurde, Anlass geben kann, Zwischenstufen anzunehmen. Die Erscheinung selbst ist in Abhandlung IV genauer erörtert worden. Es stellt sich heraus, dass sich nicht bloss ein indirekter Beweis, sondern ein direkter für das Auftreten einer Zwischenreaktion geben liess: in bicarbonatkohlensaurer Lösung gelang es, die Reaktion:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J$$

zu beobachten, und es wurden mehr als 80 % des ursprünglichen ClO_2 in ClO_2' umgesetzt. Wir haben also eine fast quantitative Isolation des Zwischenstoffes.

Chlorit reagiert aber, wie ich feststellen konnte, bei Gegenwart von wenig $H^{\cdot}$ nach der Gleichung:

$$3\,HClO_2 + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,HCl.$$

Wir haben also die Bruttoreaktion:

$$3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl' + 3\,J.$$

Der Vollständigkeit wegen muss doch erwähnt werden, dass vielleicht die zwei isolierten Reaktionen nicht den Mechanismus darstellen, dass also etwa kinetische Untersuchungen (mit Analogiegründen vereint) noch weitere Zwischenreaktionen erheischen. Es käme dann vor allem die Möglichkeit in Betracht, dass J' nicht direkt zu J oxydiert wird, sondern erst zu JO', dass also die wahre primäre Reaktion:

$$2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JO'$$

ist. Die Folgereaktion wäre in Bicarbonatkohlensäurelösung:

$$JO' + J' + 2\,H^{\cdot} = J_2 + H_2O.$$

Die Summe beider ergibt:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J.$$

Dass diese Überlegung nicht ganz in der Luft schwebt, ersieht man daraus, dass eine analoge Reaktion (die in § VI besprochen wird), nämlich die zwischen ClO_2 und Cl', nach kinetischen Versuchen trimolar ist und nach der Gleichung:

---

[1]) Die ClO_2-Lösung enthielt stets etwas Säure, die für das Eintreten der nachfolgenden Reaktion durchaus erforderlich ist.

$$2\,ClO_2 + Cl' + H_2O = 2\,HClO_2 + ClO'$$

verläuft.

Es mag hier noch betont werden, dass das Abfangen der Zwischenstufen in diesem und einigen folgenden Fällen dadurch ermöglicht wurde, dass ein Chlorit in einer Bicarbonatkohlensäurelösung beständig ist. Weitere Versuche hierüber finden sich an anderer Stelle[1]).

Anhang.

Wie schon erwähnt, lässt sich auf Grund dieser zwei Reaktionen eine Titrationsmethode ausarbeiten, um ClO_2 neben Cl_2 zu bestimmen. Die ausgeschiedene Jodmenge bei der „Jodtitration" ist für ClO_2 annähernd fünfmal so gross, als sie es bei der Jodtitration in neutraler Lösung ist: für Chlor sind die ausgeschiedenen Mengen gleich.

Die Schwierigkeit in der Anwendung der Methode beruht darin, dass alle meine ClO_2-Lösungen freie Säure enthielten.

Methode I. Diese Schwierigkeit wurde am besten beseitigt, indem die Gase analysiert wurden. Ein Stickstoff- (oder Luft-)Strom wurde zuerst durch die Lösung, dann mittels einer Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geleitet. Da durch den Luftstrom das ausgeschiedene J mitgenommen werden kann, war eine zweite, mit KJ gefüllte Flasche hinter der ersten geschaltet, die etwas Thiosulfat enthielt.

Man muss aber kleine Mengen der auf ihren Gehalt an ClO_2 und Cl_2 zu untersuchenden Lösungen nehmen und die Gase mittels des Luftstroms vollständig entfernen; sonst erhält man wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Gase falsche Werte.

Für reines Chlordioxyd wurde das Verhältnis der zwei Jodtitrationen zu 4·8 gefunden.

Dies ist ein Mittelwert aus sechs Bestimmungen, welche zwischen 4·71 und 4·86 liegen.

Für reines Chlor wurde das Verhältnis zu 1·001 gefunden (zwei Messungen), d. h. praktisch = 1.

Für ein Gemisch von gleichen Mengen war das Verhältnis annähernd gleich 3 (zwei Messungen).

Die Berechnung der in dieser Weise ausgeführten Analyse geschah nach der Formel:

$$4{\cdot}8\ (ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration}$$
$$(ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration neutral};$$

hier ist die Konzentration des ClO_2 in Molen, die des Cl_2 in g-Atomgew. im Liter angegeben.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 48, 232 (1906).

Die Genauigkeit der Methode ist nicht weiter geprüft worden. Es ist aber klar, dass sie eine empfindliche Methode für den Nachweis kleiner ClO_2-Mengen neben Chlor ist, und dass sie eine rasche, wenn auch nur annähernde Bestimmung des Chlorgehalts einer ClO_2-Lösung ermöglicht, welche für die Zwecke dieser Arbeit genügt. Für den Nachweis kleiner Chlormengen neben Chlordioxyd kann dies Verfahren aber nicht gebraucht werden.

Methode II. In zwei Versuchen wurde statt dieses umständlichen Verfahrens einfach die Lösung zu einer verdünnten neutralen KJ-Lösung gegeben und unmittelbar danach Natriumbicarbonat zugesetzt, um die Reaktion zwischen Jodsäure und Jodion zu hemmen. Die Methode ist nicht zu empfehlen, da die Reaktion $HJO_3 + HJ$ sehr rasch verläuft. Statt der Verhältniszahl 4·8 musste wegen des so hervorgerufenen Fehlers eine kleinere (4·6—4·7) benutzt werden. Es musste notwendig die Bicarbonatlösung erst nach der Zugabe der $ClO_2 + Cl_2$-haltigen Flüssigkeit zugegeben werden, man durfte nicht etwa die letzte Lösung zu einer bicarbonathaltigen KJ-Lösung fügen; sonst wirkt Cl_2 auf J' unter JO_3'-Bildung ein (siehe Abhandlung I), während bei nachträglichem Zusatz des Bicarbonats das normal mit dem KJ reagierende Cl_2 schon vollständig zu Cl' reduziert worden ist.

2. Die Reaktion des ClO_2 mit OH' und mit Na_2O_2.

Zwei Reaktionen des Chlordioxyds, in denen Chlorit entsteht, waren schon bekannt: nämlich die Reaktion mit Hydroxylion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

und die von Reychler entdeckte Reaktion mit Natriumsuperoxyd:

$$2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2\,.$$

Die Aussicht, noch weitere Reaktionen mit primärer Chloritbildung zu finden, wurde hierdurch wesentlich erhöht.

3. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Zink[1]).

Einige Zinkstücke wurden mit einer 0·127-molaren Chlordioxydlösung in ein Rohr eingeschmolzen und im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die gelbe Farbe des Dioxyds verschwand in weniger als vierzehn Tagen, die Lösung wurde erst nach sechs Wochen analysiert. Die farblose Lösung war 0·0983-molar in bezug auf Chlorit, war neutral gegen Lackmuspapier und enthielt Chlorion. Bei Öffnen des Rohrs wurde kein Überdruck beobachtet.

[1]) Siehe Millon, loc. cit.

Fünf Monate später wurde das Rohr wieder geöffnet. Die Lösung war jetzt nur 0·007-molar in bezug auf Chlorit, während der ClO'_3-Gehalt derselbe wie in der ursprünglichen ClO_2-Lösung war (Chlorat = 0·005-molar).

Die Abnahme in der Chloritkonzentration bedeutet, dass Chlorit durch Zink reduziert wird; deshalb war die Chloritkonzentration nach vierzehn Tagen viel grösser wie nach sechs Wochen. Da erstere aber 77% des ursprünglichen Dioxyds entsprach, war anzunehmen, dass tatsächlich primär eine quantitative Reduktion zu Chlorit eintritt. Eine Zwischenreaktion des Hydroxylions ist ausgeschlossen, da die ClO_3'-Konzentration nicht zunimmt. Es ergibt sich augenscheinlich ferner aus diesen Versuchen, dass in einer neutralen Lösung die primäre Reaktion:

$$2\,ClO_2 + Zn = 2\,ClO_2' + Zn^{\cdot\cdot}$$

schneller verlaufen muss, als die Folgereaktion:

$$ClO_2' + 2\,Zn = Cl' + 2\,ZnO.$$

4. Die Reaktion zwischen ClO_2 und NO_2'.

Brandau hat angenommen, dass in dieser praktisch momentan verlaufenden Reaktion eine quantitative Reduktion zu Chlorion stattfindet:

$$2\,ClO_2 + H_2O + 5\,NO_2' = 2\,Cl' + 5\,NO_3' + 2\,H^{\cdot}.$$

Folgende Versuche zeigen aber, dass diese Annahme nicht richtig ist.

Kaliumnitrit lässt sich mit Kaliumpermanganat und ClO_2 (durch die Jodtitration) mit Thiosulfat bestimmen. Da, wie gesagt, die Reaktion praktisch momentan und vollständig verläuft, ist immer nur ein Überschuss des einen oder andern Stoffes zu analysieren.

5 ccm ClO_2-Lösung wurden zu einer Kaliumnitritlösung (im Überschuss) gegeben, und das überschüssige Nitrit bestimmt und mit dem aus obiger Gleichung berechneten verglichen. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Nitritmenge ist gleich dem Fehler der Brandauschen Annahme.

Tabelle 11.

Menge Nitrit (ccm 0·1-n. $KMnO_4$)	Menge ClO_2 (ccm 0·1-n. Thiosulfat)	Gesamtvolumen	Überschüssiges Nitrit ber. ccm 0·1-n. Permanganat	Überschüssiges Nitrit gef ccm 0·1-n. Permanganat	Diff.
19·45	12·65	ungef. 30 ccm	6·8	8·05	1·23
				8·15	1·35
19·45	12·05	—	7·4	8·15	0·75
				8·37	0·97
19·45	12·45	25 ccm	7·0	8·27	1·27
		Mit 25 ccm $^2/_1$-norm. Schwefelsäure:			
19·45	12·45	40 ccm	7·0	10·2	3·2
				10·3	3·3

Es musste zu den 19·45 ccm $KMnO_4$ verbrauchenden Nitritmengen eine Menge von 25·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat verbrauchendem ClO_2 zugesetzt werden, ehe die gelbe Farbe des ClO_2 zum Vorschein kam.

Man sieht daraus, dass mehr ClO_2 verbraucht wird, als obiger Reaktion entspricht, und dass die Differenz bei Anwesenheit von H_2SO_4 grösser wird. Es wird also nicht so viel Nitrit oxydiert, als wie die ClO_2-Menge bei Ausnutzung aller Oxydationseinheiten vermöchte, was man nur so erklären kann, dass das ClO_2 nicht glatt zu Cl' reduziert wird; da die resultierende Lösung nicht mit KJ unter J-Abscheidung reagiert, muss ausser Cl' eine Cl-Verbindung entstanden sein, die nicht mit KJ sich umsetzt. Es bleibt nur ClO_3' und ClO_4' übrig; letzteres tritt in keinem ähnlichen Fall auf, während ersteres häufig nachweisbar ist.

Die Entstehung einer höheren Oxydationsstufe bei der Reduktion des ClO_2 wird verständlich, wenn man die primäre Bildung einer labilen Zwischenstufe annimmt, die in eine höhere und eine tiefere zerfällt[1]). Als primäre Zwischenstufe durfte aus Analogiegründen $HClO_2$ angenommen werden, für die noch ein anderer Grund sprach. Sie ist nämlich zersetzlicher bei grösserer H'-Konzentration als bei geringerer, und die Abweichung von dem erwarteten Verhalten des ClO_2 war, wie oben erwähnt, in schwefelsaurer Lösung grösser.

In der Tat gelang es, Chlorit als Zwischenstufe zu isolieren. Zu 10 ccm einer KNO_2-Lösung (= 19·45 $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$), die zu einer mit CO_2 gesättigten Bicarbonatlösung gegeben worden war, musste

in einem Falle 32 ccm
in einem andern „ 34 „
einer ClO_2-Lösung (5 ccm = 11·98 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat)

zugefügt werden, bis die gelbe Farbe des ClO_2 sichtbar wurde, während 8·1 ccm auf Grund der Brandauschen Gleichung berechnet worden waren. Beim Ansäuern der resultierenden Lösung trat die gelbe Farbe ClO_2 wieder auf, und aus KJ-Lösung wurde von ihr so viel J ausgeschieden, wie einem Oxydationswert von 73·3% (im andern Falle 79·5%) chloriger Säure entsprach. Man darf wohl von einer quantitativen Isolation der chlorigen Säure reden, denn die weitere Reaktion derselben mit Nitrit darf sicher für die etwa 20% betragende Abweichung vom Sollwert haftbar gemacht werden.

[1]) Wie eigene Versuche gezeigt haben, findet die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

in einer Bicarbonatlösung so langsam statt, dass sie nicht in Betracht kommt.

Diese Isolation gelang nur auf Grund der Kenntnis des Verhaltens der chlorigen Säure gegen Nitrit. Es stellte sich heraus, dass in alkalischer, ja auch in Bicarbonatkohlensäurelösung die Reaktion zwischen beiden gar nicht oder nur sehr langsam erfolgt, während sie in saurer rasch vor sich geht. Vielleicht ist es nicht ohne Interesse, anzugeben, wie das Vorhandensein von Nitrit neben Chlorit nachgewiesen wurde: Setzt man zu einer beide enthaltenden alkalischen Lösung zuerst KJ und dann Säure zu, so beobachtet man eine J_2-Ausscheidung und nach dem Titrieren mit Thiosulfat die bekannte, durch das Nitrit hervorgerufene Nachbläuung[1]); es zeigte sich, dass diese auftrat, selbst bei einem grossen Überschuss von Chlorit, sowohl in alkalischer wie in bicarbonatkohlensaurer Lösung: ein Zeichen, dass beide miteinander beständig sind, und dass ferner die Reaktion zwischen chloriger Säure und KJ in saurer Lösung rascher verläuft, als die zwischen chloriger Säure und Nitrit. Diese letztere verläuft rasch und vollständig, was daraus zu ersehen war, dass, wenn man zuerst Säure und dann KJ zusetzte, die Nachbläuung nur bei Nitritüberschuss beobachtet war.

Es zeigte sich ferner, bei dieser Oxydation des Nitrits durch chlorige Säure, die gleiche Abweichung, wie bei der durch ClO_2, d. h. es wurde mehr verbraucht, als man nach der Gleichung $HClO_2 + 2\,NO_2' = 2\,NO_3' + HCl$ berechnet (siehe folgende Tabelle).

Tabelle 12.

Chloritmenge ($^1/_{10}$-norm. Thiosulfat)	Nitritmenge ($^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$)	Volumen	Überschuss an chloriger Säure ber.	beob.	Differenz
42·2 ccm	19·45 ccm	35	22·75	13·7	9·05
42·2	19·45	35	22·75	13·4	9·35

Dies weist mit Entschiedenheit darauf hin, dass Chlorit die Zwischenstufe ist, die an der beobachteten Bildung von Chlorat die Schuld trägt.

Wir gelangen also zu folgendem Reaktionsverlauf:

(Primäre Reaktion) $2\,ClO_2 + H_2O + NO_2' = NO_3' + 2\,HClO_2$

(Folgereaktion) $2(HClO_2 + 2\,NO'_2 = 2\,NO_3' + Cl' + H^{\cdot})$.

Als Nebenreaktion entsteht aus dem $HClO_2$ (vielleicht durch Selbstzersetzung) Chlorsäure.

5. Die Reaktion mit Ferrosulfat bei Zimmertemperatur.

Die Möglichkeit, die Chloritstufe in obigen Versuchen abzufangen wurde durch die Tatsache gegeben, dass unter gewissen Umständen die

[1]) Diese beruht bekanntlich auf dem katalytischen Einfluss der Stickstoffsauerstoffverbindungen auf die Reaktion zwischen J' und Sauerstoff.

Folgereaktionen mit Chlorit langsamer verlaufen, als die primäre Reaktion des ClO_2. Bei der Reaktion mit Ferrosulfat ist aber diese Möglichkeit nicht vorhanden, da Chlorit durch Ferrosulfat und Alkali sofort reduziert wird: Eine Chloritlösung wird beim Zusatz von $FeSO_4$, durch das Entstehen von Ferrihydroxyd augenblicklich rot. Die Reaktion mit ClO_2 in saurer Lösung ist aber der NO_2'-Reaktion so ähnlich, dass auch hier eine primäre $HClO_2$-Bildung sehr wahrscheinlich ist, wie folgende Resultate zeigen.

Die Reaktion zwischen ClO_2 und $FeSO_4$ in wässeriger Lösung ist praktisch momentan, und ClO_2 wird zu Cl' reduziert. Garzarolli-Thurnlackh hat angenommen, dass diese Reduktion quantitativ nach der Gleichung:

$$ClO_2 + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} = Cl' + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$

verläuft.

Aus folgenden Versuchen geht hervor, dass gerade wie bei der Nitritreaktion mehr ClO_2 verbraucht wird, als es seinem Oxydationswert bei vollständiger Reduktion zu Cl' entspricht. Diese Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: bekannte Mengen einer Ferrosulfatlösung, die 0·1-norm. bezüglich H_2SO_4 war, wurden mit verschiedenen Wasser- und H_2SO_4-Mengen gemischt und zu ihnen 2·62 ccm ClO_2-Lösung gegeben. Der $FeSO_4$-Überschuss wurde mit $KMnO_4$ titriert; es zeigt sich, wie die nachfolgende Tabelle erkennen lässt, dass stets zu wenig $FeSO_4$ verbraucht wurde, selbst dann, wenn die Lösung nach der Reaktion alkalisch war, die Oxydation durch den Luftsauerstoff also nicht zu vernachlässigen war.

Tabelle 13.

$FeSO_4$-Menge ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	ClO_2-Menge ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat	Zusatz von H_2SO_4	Gesamtvolumen	Überschuss an $FeSO_4$ ber.	gef.	Diff.
23·0	16·1	0	15 ccm	6·9	7·95	1·05
23·0	16·1	0	115 „	6·9	8·75	1·85
23·0	16·1	1 ccm $^2/_1$-n.	115 „	6·9	8·55	1·65
23·0	16·1	1 „ „	415 „	6·9	9·25	2·35
23·0	16·1	10 „ „	25 „	6·9	10·1	3·2
23·0	16·1	25 „ „	115 „	6·9	10·45	3·35
23·5	15·9	0	15 „	7·6	8·6	1·0
23·5	15·9	0	65 „	7·6	8·9	1·3
23·5	15·9	0	265 „	7·6	9·5	1·9

Auch hier nimmt die Differenz mit zunehmender Säurekonzentration zu. Dies alles spricht wieder dafür, dass eine Zwischenstufe auftritt, die in eine höhere und tiefere Oxydationsstufe zerfällt. Konnte auch

die wahrscheinlichste Zwischenstufe, die chlorige Säure, nicht isoliert werden, so gelang es, das höhere Oxydationsprodukt zu erhalten, das die Abweichung veranlasst.

Es erwies sich als Chlorsäure: denn 1. wurde beim Erhitzen auf 100° die richtige $FeSO_4$-Menge verbraucht, weil ja dann $HClO_3$ rasch reduziert wird (diese Reaktion ist als analytische Methode verwandt worden); 2. wurde auch in der Kälte immer weiter $FeSO_4$ oxydiert mit einer Geschwindigkeit, die der Reaktion zwischen $FeSO_4$ und $HClO_3$ entspricht.

6. Es wurde noch eine Reaktion gefunden, in der eine stufenweise Reduktion zu Chlorion anzunehmen ist, nämlich

die Reaktion zwischen ClO_2 und Natriumarsenit.

Setzt man ClO_2 zu einer verdünnten Arsenitlösung, so verschwindet die Farbe nach einigen Stunden, und die Lösung enthält Chlorion. Folgende Versuche zeigen aber, dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + H_2O + 5\,H_3AsO_3 = 5\,H_3AsO_4 + 2\,HCl$$

nicht quantitativ stattfindet.

In jedem Versuch wurde eine bekannte Menge Chlordioxyd zu einer 0·1-norm., nach der Methode von Treadwell[1]) hergestellte Natriumarsenitlösung gegeben. Die Lösung enthielt Natriumbicarbonat, reagierte aber gegen Phenolphtaleïn sauer. Der Überschuss an Arsenit wurde berechnet, und als nach einem Tage die ClO_2-Farbe verschwunden war, durch Titration einer Portion mit Jodlösung bestimmt.

Tabelle 14.

Natriumarsenitmenge ccm $^1/_{10}$-n. Jod	Menge ClO_2 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat	Volumen ccm	Überschuss an Arsenit ber. ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung	Überschuss an Arsenit gef. ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung	Diff.
a. 30	24·4	50	+ 5·6	+ 19·7	14·1
b. 55·0	48·0	95	+ 7·0	+ 37·0	30·0
c. 51·0	50·8	61	+ 0·2	+ 29·3	29·1
d. 20·0	25·4	25	— 5·4	+ 9·7	14·1
e. 15·0	25·4	20	— 40·4	+ 5·0	15·4

Es wurde, wie man sieht, immer zu wenig Arsenit verbraucht. Es hat also den Anschein, als ob ClO_2 und Arsenit nicht nach dem obigen Schema reagieren, sondern dass analog der Nitrit- und $FeSO_4$-Reaktionen mehr ClO_2 verbraucht wird, als der Gleichung entspricht, also eine Zwischenstufe auftritt.

[1]) Quantitative Analyse 1903, 451.

Dass hier wieder Chlorit vermutet wurde, ergibt sich aus den vorangehenden Erfahrungen von selbst. In der Tat gelang es, in Versuch a., c. und d. Chlorit nachzuweisen, allerdings nach einer nicht ganz durchsichtigen Methode. Als nach dem Verschwinden des ClO_2 etwas von der Lösung auf mit *KJ*-Lösung befeuchtetes Filtrierpapier gebracht und angesäuert wurde, trat *J*-Abscheidung ein. Da diese weder bei Lösungen von Arseniat und Schwefelsäure, Chlorat und arseniger Säure, Chlorat, Arseniat, Chlorid und Schwefelsäure beobachtet werden konnte, wohl aber stets mit verdünnten Chloritlösungen bei Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure, so durfte wohl angenommen werden, dass in der Tat chlorige Säure auftritt. Es muss allerdings bemerkt werden, dass beim Ansäuern einer rein wässerigen Lösung von Chlorit, Arsenit und Jodkalium keine Jodabscheidung eintrat, offenbar weil das gebildete Trijodion von dem Überschuss an arseniger Säure verbraucht wird. Dass auf dem Papier die Jodabscheidung sich doch bemerkbar macht, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass das abgeschiedene Jod rascher an der Oberfläche der Zellulosefasern adsorbiert wird und dort mit der Stärke die Bläuung verursacht, als es mit der arsenigen Säure zu reagieren vermag.

Aber noch ein weiterer wichtiger „Indiziensbeweis“ für die Zwischenbildung der chlorigen Säure liess sich führen, wie er analog für die Nitrit- und Ferrosulfatreaktion geführt worden ist. Bei der Reaktion zwischen chloriger Säure und arseniger Säure in mit CO_2 gesättigter Bicarbonatlösung:

$$HClO_2 + 2\,H_3AsO_3 = 2\,H_3AsO_4 + HCl$$

wurde ebenfalls nicht der volle Oxydationswert der chlorigen Säure ausgenutzt, indem ein Teil derselben zu Chlorat oxydiert wurde.

In einem Gemisch von chloriger und arseniger Säure, in der zuerst ein Überschuss von 3 ccm arseniger Säure war, zeigte sich nach einem Tage, dass das Chlorit praktisch verschwunden war, während von den ursprünglichen 40 ccm der arsenigen Säure nur 25 verbraucht worden waren. Der Überschuss betrug also 15 ccm, die Differenz zwischen dem beobachteten Wert und dem Sollwert nur 12 ccm, während sie bei der Reaktion zwischen ClO_2 und arseniger Säure von derselben Grössenordnung war. Die Abweichung ist also sicher die gleiche, und es liegt auf der Hand, zu vermuten, dass auch im letzten Falle die Zwischenbildung von Chlorit und eine Zersetzung zu Chlorat die Ursache ist.

7. Es ist also gelungen, eine Reihe von Reaktionen des ClO_2 aufzufinden, bei denen entweder:

1. Chlorit durch geeignete Mittel als Zwischenstufe quantitativ isoliert werden konnte; zunächst bei der Reduktion durch Jodion, Nitrit und Zink, oder

2. aus gewichtigen Analogiegründen und durch indirekte Beweise auf das Auftreten des Chlorits geschlossen werden musste, so bei der Reduktion durch Ferrosulfat und arseniger Säure.

Alles in allem darf also die primäre Reduktion des ClO_2 zu der Chloritstufe in vielen Fällen als sicher festgestellt angesehen werden, und es lässt sich erwarten, dass sie auch in andern Reaktionen auftreten wird.

Ein weiterer Fall wird im folgenden Abschnitt behandelt, wo es kinetische Versuche sind, die zur Annahme des Chlorits als Zwischenstufe drängen.

VI. Die Zersetzung von Chlordioxydlösungen bei Anwesenheit von Chlorion.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Haltbarkeit von Chlordioxydlösungen unter verschiedenen Bedingungen[1]) wurde gefunden, dass in Chlorionlösungen folgende Reaktion[2]) stattfindet:

$$6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl.$$

Versuch bei 0°. Eine Lösung von Chlordioxyd (0·161-molar) in 0·0525-norm. Salzsäure wurde in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln bei 0° fünf Wochen lang aufbewahrt. Rohr IV enthielt etwas Chlornatrium und Rohr III etwas konzentrierte Salzsäure, deren Konzentration nachher bestimmt wurde. Die Analysen wurden nach den in § III beschriebenen Methoden ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle gegeben. (Die Zahlen sind die Konzentrationen der in der ersten Spalte gegebenen Stoffe.) Die experimentellen und berechneten Resultate sind voneinander getrennt. Am Schluss ist das Verhältnis zwischen gebildeter Chlorsäure und gebildeter Salzsäure gegeben, welches nach obiger Gleichung 5 sein soll.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die oben beschriebene Reaktion wirklich stattfindet und durch Salzsäure, vor allem aber durch Chlorion stark beschleunigt wird. Die drei unabhängigen Methoden für die Bestimmung der Chlorsäure geben gut übereinstimmende Resultate und zeigen die Genauigkeit der Messungen. In spätern Versuchen wurde

[1]) Weiteres findet sich Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 221 (1906).

[2]) Platiniertes Platin bewirkt dieselbe Zersetzung (siehe Zeitschrift f. anorg. Chemie **48**, 221. 1906).

Tabelle 15.

Experimentelle Untersuchungen.

Zeit (Tage)	Am Anfang (in I u. II) 0	Rohr I 35	Rohr II 36	Rohr III + HCl 35	Rohr IV + $NaCl$ 36
$ClO_2 + ClO_3'$ ($FeSO_4$-Titration)	—	0·795	0·770	0·764	0·774-norm.
ClO_2 (Jodtitration)	0·807	0·704	0·687	0·632	0·237- „
Nach Entfernen des Gases:					
$HCl + HClO_3$ (Säuretitration)	0·0526	0·0714	0·0700	0·1078	0·1603-mol.
HCl ($AgNO_3$-Titration)	0·0526	0·0558	0·0554	0·0855	0·9150- „
$HClO_3$ ($^1/_6 FeSO_4$-Titration)	0·00004	0·0155	0·0144	0·0221	0·090- „
Berechnungen.					
Chlorsäure gebildet = $^1/_6$ ($FeSO_4$ — Jodtitration)		0·0152	0·0140	0·0220	0·0895-mol.
oder = (Säure — $AgNO_3$-Titrat.)		0·0156	0·0146	0·0223	— „
Salzsäure gebildet		0·0032	0·0028	—	0·0177- „
% ClO_2 zersetzt		11·8	11·5	17·4	69·4 %
Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$		4·87	5·21	—	5·08

Anfängliche HCl-Konzentration in Röhre III ber. = 0·081-molar in IV 0·0526-molar
„ $NaCl$- „ „ „ IV „ = 0·845- „

die $FeSO_4$-Titration für ($ClO_2 + ClO_3'$) nicht gebraucht, da sie umständlicher und weniger genau ist als die andern Methoden.

Versuche bei 60°. Für diese Versuche diente eine etwa 0·15-molare ClO_2-Lösung, welche etwa $^1/_1$-norm. in bezug auf Chlornatrium war. Die vier Röhren wurden nach den in der Tabelle gegebenen Zeiten aus dem Thermostat genommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt und analysiert. Röhre I und II gaben die Anfangskonzentrationen.

Tabelle 16.

Experimentelle Resultate.

Zeit	Rohr I 0 Min.	Rohr II 10 Min.	Rohr III $4^3/_4$ Stdn.	Rohr IV $21^1/_2$ Stdn.
ClO_2-Konz. (Jodtitration)	0·1536	0·1469	0·058	0·0165-molar
$NaCl$- „ ($AgNO_3$-Titration)	—	0·941	—	— „
Nach Entfernen des Gases:				
Säurekonzentration	0·00474	0·01146	0·10069	0·1438-molar
Chlorsäurekonzentration	0·00312	0·00863	0·0830	0·1187- „
Berechnungen.				
Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ Rohr I als Anfangspunkt			4·98	4·91
„ „ „ II „ „			5·01	4·93
Anfangskonz. des ClO_2 ber.	(0·154)	0·158	0 159	0·160-molar
% ClO_2 zersetzt	0	4·2	60·3	87·0 %

Die Reaktion findet auch bei 60° statt, und obige Gleichung gilt hier bis zu einer Zersetzung von 87%.

Es ist interessant, zu sehen, dass, wegen der Flüchtigkeit des Chlordioxyds, die Anfangskonzentration in den verschiedenen Röhren nicht ganz konstant ist. Die Messung der Säuren oder des Chlorats, nach Entfernen des Gases, gibt aber ein genaues Mass für das Fortschreiten der Reaktion und wurde auch in den folgenden kinetischen Untersuchungen gebraucht.

Diese Reaktion gibt uns die Möglichkeit, die oben erwähnten Hypothesen über die primären Vorgänge bei den Reaktionen von Chlordioxyd und Chlorion zu prüfen. Wird im gemessenen Vorgang Chlorion zu Hypochlorit oxydiert und ClO_2 zu Chlorit, resp. chloriger Säure, reduziert nach der Gleichung $2\,ClO_2 + H_2O + Cl' = 2\,HClO_2 + ClO'$, dann ist zu erwarten, dass die Reaktion monomolekular bezüglich des Cl' und bimolekular bezüglich des ClO_2 verläuft[1]). In der Tat ist diese Beziehung gefunden worden; daraus darf geschlossen werden, dass in diesem Fall die gemessene Reaktion mit der primären identisch ist.

Die kinetischen Versuche wurden in der Weise angestellt, dass bekannte Mengen der gewünschten Stoffe in einer ClO_2-Lösung aufgelöst, die erhaltenen Gemische in 40—50 ccm fassende Glasröhren hinübergehebert und diese (ungefähr zu $^2/_3$ angefüllt) möglichst rasch zugeschmolzen wurden. Die Röhren kamen alle zu gleicher Zeit in einen grossen Thermostaten (60°), der sich im Dunkelzimmer befand. Nach 15 Min. wurde das erste Rohr herausgenommen und rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Diese Zeit war $t = 0$, und die gefundene Konzentration wurde als Anfangskonzentration eingeführt.

Ausser der Abhängigkeit von der ClO_2- und Cl'-Konzentration wurde noch der Einfluss der Reaktionsprodukte: H' und ClO_3' untersucht.

Die Resultate der Versuche finden sich in den Tabellen 17 – 24. An der Spitze jeder Tabelle steht die Anfangskonzentration der benutzten Stoffe; da die Ionenkonzentration für Cl' und H' sich nicht genau berechnen lassen, ist der auf Schätzung beruhende Wert ebenfalls über der Tabelle angegeben. Da die Anfangskonzentration des ClO_2 in den verschiedenen Röhren nicht gleich war, ist die Anfangsmenge des $ClO_2(A)$ aus der Summe der ClO_2-Konzentration $(A - x)$ und der gebildeten Säure x berechnet worden.

[1]) Über den Einfluss des H' lässt sich noch nichts aussagen, da dessen Verhalten äusserst mannigfaltig und verwickelt ist.

Die kinetische Gleichung, die zur Berechnung benutzt wurde, war:

$$-\frac{d(ClO_2)}{dt} = \frac{d(\text{Säure})}{dt} = K(ClO_2)^2(Cl')$$

oder:

$$+\frac{dx}{dt} = {}_2k(A-x)^2, \quad \text{wo } {}_2k = K(Cl'),$$

$A-x$ die ClO_2-Konzentration (Mol pro Liter) zur Zeit t,
x die Konzentration der gebildeten Säure und
t die Zeit in Minuten von $t = 0$.

Die beobachteten und berechneten Werte stehen in den Tabellen nebeneinander.

Einfluss des Chlordioxyds und des Chlorions.

Tabelle 17.

ClO_2 = 0·0805-molar
$NaCl$ zugesetzt. $NaCl$ = 0·527- „ $Cl'_{ber.}$ = 0·389-molar.
Säure = 0·00603- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.				
t	$A-x$	$x+0{\cdot}00603$		x	A	${}_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·0805	0·00603	0·527	0	0·0805	—	—
45	0·0715	0·01104	0·520	0·00502	0·0764	2·04	5·23
120	0·0683	0·01909	—	0·01306	0·0814	1·95	5·00
240	0·0584	0·02847	0·533	0·02244	0·0808	1·98	5·06
390	0·0496	0·03718	—	0·03115	0·0808	1·99	5·06
1320	0·0248	0·06298	0·538	0·05695	0·0817	2·13	5·36
1500	0·0227	0·06532	—	0·05929	0·0820	2·17	5·46

K = **0·051** ungefähr 11 % niedriger als K in Tabelle 18.

Tabelle 18.

ClO_2 = 0·1469-molar
$NaCl$ zugesetzt. $NaCl$ = 0·941- „ $Cl'_{ber.}$ = 0·65-molar.
Säure = 0·01146- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.				
t	$A-x$	$x+0{\cdot}01146$		x	A	${}_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1469	0·01146	0·941	0	0·1469	—	—
60	0·1088	0·04650	0·948	0·03504	0·1438	3·73	5·72
285	0·0580	0·10069	0·956	0·0892	0·1472	3·67	5·57
390	0·0460	0·11338	—	0·1019	0·1479	3·84	5·81
1290	0·0165	0·14384	0·956	0·1324	0·1488	4·18	6·30

K = **0·057.**

Aus diesen beiden Tabellen, in denen die Konzentration des Cl'-Ions verändert wurde, geht hervor, dass die Reaktion in erster Annäherung dieser Konzentration proportional ist, da das Verhältnis der Cl'-

Konzentrationen 1·70 praktisch gleich dem der Konstanten ${}_2k.10^2$ 1·88 ist. Die Konstanz der ${}_2k$ beweist die quadratische Abhängigkeit von der ClO_2-Konzentration; die K-Werte sind unter Voraussetzung der Proportionalität zur Cl'-Konzentration berechnet.

Tabelle 19.

ClO_2 = 0·154-molar
NaCl zugesetzt. $NaCl$ = 0·937- „ Cl' = 0·647-molar.
Säure = 0·0181- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.			${}_2k.10^2$	$K.10^2$
t	$A-x$	$x+0·0181$		x	A		
0	0·1542	0·0181	0·937	0	0·154	—	—
45	0·1252	0·0482	—	0·0301	0·155	3·44	5·30
150	0·0821	0·0921	—	0·0740	0·156	3·85	5·88
330	0·0511	0·1240	0·966	0·1059	0·157	4·00	6·06

K = 0·056.

Tabelle 19 ist ein Parallelversuch zu Tabelle 18 und bestätigt ihn gut.

Einfluss des ClO'_3-Ions.

Tabelle 20.

ClO_2 = 0·154-molar
$NaCl$ = 0·937- „
NaCl und $NaClO_3$ zugesetzt. Säure = 0·0133- „ Cl' = 0·647-molar.
$NaClO_3$ = 0·330- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.			${}_2k.10^2$	$K.10^2$
t	$A-x$	$x+0·0133$		x	A		
0	0·1537	0·01330	0·937	0	0·1537	—	—
45	0·1202	0·04398	—	0·0307	0·1507	3·77	5·80
120	0·0882	0·07584	—	0·0625	0·1507	3·92	6·00
255	0·0618	0·1053	—	0·0920	0·1538	3·81	5·80
360	0·0469	0·1202	—	0·1069	0·1538	4·11	6·23
1320	0·0156	0·1528	—	0·1395	0·1551	4·38	6·61
1320	0·0157	0·1522	0·960	0·1389	0·1545	4·34	6·56

K = 0·057.

Chlorat hat also keinen Einfluss, da diese Konstante der in Tabellen 18 und 19 gefundenen gleich ist.

Einfluss des H'-Ions.

Tabelle 21.

ClO_2 = 0·126-molar
HCl zugesetzt. HCl = 0·678- „ H' = 0·57 -molar
$HClO_3$ = 0·0098- „ Cl' = 0·566- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}0117)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1260	0·00977	—	—	0	0·126	—	—
30	0·1005	0·0277	—	—	0·0205	0·121	5·62	9·67
87	0·0766	0·0499	0·687	—	0·0482	0·125	5·80	10·12
135	0·0644	0·0628	—	—	0·0636	0·128	5·71	9·70
271	0·0435	0·0799	—	—	0·0842	0·128	5·59	9·24
405	0·0321	0·0909	0·694	—	0·0974	0·129	5·78	9·97
1380	0·0120	0·1120	—	0·798	0·1227	0·135	5·50	9·36

$K = 0{\cdot}097.$

Tabelle 22.

ClO_2 = 0·101 -molar
HCl zugesetzt. HCl = 0·2975- „ H' = 0·27 -molar
$HClO_3$ = 0·0100- „ Cl' = 0·263- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}00875)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1011	0·00729	0·2982	0·307	0	0·1011	—	—
240	0·0689	0·03459	0·3021	0·338	0·03277	0·1017	1·95	7·38
330	0·0612	0·04072	—	—	0·04012	0·1013	1·96	7·34

$K = 0{\cdot}0736.$

Tabelle 23.

ClO_2 = 0·1111-molar
HCl und $NaCl$ zugesetzt. Säure = 0·318- „ H' = 0·223-molar
Chlorid = 1·095- „ Cl' = 0·91- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}0110)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1111	0·00921	—	0·316	0	0·111	—	—
30	0·0916	0·02543	—	—	0·01946	0·111	6·37	7·0
150	0·0550	0·0568	—	0·377	0·0571	0·112	6·18	6·8
270	0·03855	0·0713	1·108	—	0·0745	0·113	6·33	6·9
1230	0·01145	0·0934	—	0·420	0·1010	0·1125	6·38	6·9
1680	0·0081	0·0958	—	—	0·1039	0·112	6·82	7·4

$K = 0{\cdot}069.$

Tabelle 24.

ClO_2 = 0·086-molar
HCl und $NaCl$ zugesetzt. Säure = 0·305- „ H' = 0·23-molar
Chlorid = 0·698- „ Cl' = 0·68- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}0098)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·0849	0·00821	0·698	0·300	0	0·0849	—	—
211	0·0494	0·03936	0·704	0·346	0·0374	0·0868	4·14	6·1
300	0·0408	0·04622	—	—	0·0456	0·0864	4·31	6·3

$K = 0{\cdot}062.$

Wie man sieht, nimmt die Konstante mit zunehmender $H^{\cdot}$-Ionkonzentration zu; es muss zu der nachfolgenden Zusammenstellung bemerkt werden, dass, weil die Konstante der Cl'-Ionkonzentration nicht streng proportional ist, stets der für die betreffende Konzentration experimentell gefundene Wert genommen und dieser auf den Mittelwert von K für grössere Cl'-Ionkonzentration 0·057 umgerechnet wurde.

Einfluss der $H^{\cdot}$-Konzentration.

Tabelle 25.

Nr. der Tabelle	Anfangskonzentration		K (beob.)	K (ber.) für $(H^{\cdot}) = 0$	Differenz
	$H^{\cdot}$	Cl'			
22.	0·27-molar	0·263-molar	0·0736	0·051	0·023
21.	0·57- „	0·566- „	0·097	0·057	0·040
24.	0·23- „	0·68- „	0·062	0·057	0·005
23.	0·22- „	0·91- „	0·069	0·063	0·006

Als Endergebnis lässt sich sagen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der zweiten Potenz der ClO_2-Konzentration und sehr annähernd proportional der ersten Potenz der Cl'-Ionkonzentration ist. Die Zunahme der Konstanten während der Reaktion (Tabellen 17—20) ist dem beschleunigenden Einfluss der entstandenen Säure zuzuschreiben. In Tabellen 21—24, wo die Säurekonzentration sich wenig ändert, ist eine solche Zunahme nicht zu sehen.

Die Geschwindigkeit ist der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration nicht proportional[1]). Wie es häufig der Fall ist, haben kleine $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationen wenig Einfluss, so dass die Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions am besten durch ein additives Glied ausgedrückt wird. Meine Resultate lassen sich qualitativ durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = K(ClO_2)^2(Cl') + K'(ClO_2)^2(Cl')(H^{\cdot})$$

ausdrücken, welche Formel nach Analogie mit ähnlichen Reaktionen nicht unwahrscheinlich erschien.

Ferner ist die Bildung von Chlor infolge der Reaktion $HCl + HClO_3$[2]) in den sauern Lösungen nicht mehr zu vernachlässigen. In Versuchen, welche die vollständige Zersetzung des ClO_2 zeigten, wurden immer kleine Mengen Chlor gefunden, welche mit der Zeit zunahmen.

Der oben angenommene Mechanismus ist a priori nicht der einzig mögliche. Man könnte nämlich den Verlauf der Reaktion ebensogut er-

[1]) Vergleiche $H_2O_2 + J'$-Reaktion, $FeCl_3 + SnCl_2$-Reaktion.

[2]) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 242 (1906).

klären, wenn man davon ausginge, dass ein hydrolytisches Gleichgewicht zwischen ClO_2 und Wasser in Analogie mit Cl_2 nach der Gleichung:

$$2\,ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + HClO_3$$

besteht, und dass $HClO_2$ an Stelle des ClO_2 mit Cl' weiter reagiert.

Hier müsste sich ClO_2 ebenfalls proportional dem Quadrate seiner Konzentration zersetzen, und Cl' könnte eine seiner Konzentration annähernd proportionale Wirkung ausüben. Nun wäre noch zu erwarten, dass ClO_3' hemmend wirkt. Da dies nicht, vielmehr eher das Gegenteil zutrifft, muss dieser Mechanismus verworfen werden, und die oben erörterte Gleichung:

$$2\,ClO_2 + H_2O + Cl' = 2\,HClO_2 + ClO'$$

bleibt als wahrscheinlicher Mechanismus bestehen.

Über die rasch verlaufenden Folgereaktionen ist zurzeit wenig bekannt, wohl aber habe ich gefunden, dass sich chlorige Säure bei Anwesenheit von Hypochlorit und Chlorion rasch zersetzt.

Der Temperaturkoeffizient wurde nicht direkt bestimmt, lässt sich aber aus einer Messung bei 0° in Tabelle 15 (Rohr IV) annähernd berechnen.

$t = 36$ Tage $\quad x = 0{\cdot}1077 \quad A - x = 0{\cdot}0474 \quad A = 0{\cdot}155$

Cl' (angenommen) $= 0{\cdot}64$-normal

woraus $\quad K_{0°} = 0{\cdot}00044$

$K_{60°} = 0{\cdot}057.$

Der Temperaturkoeffizient $\frac{K_{t+10°}}{K_t}$ ergibt sich also zu **2·25**.

VII. Schlusserörterung.

1. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung ist vielleicht das, dass in vielen Reaktionen chlorige Säure bei der Reduktion von Chlordioxyd primär entsteht.

Chlorige Säure hat die Eigenschaft eines „Primäroxyds“[1]), indem bei ihrer Zersetzung eine höhere und eine niedrigere Stufe von Chlor entstehen, z. B.: $3\,HClO_2 = 2\,HClO_3 + HCl$
und wahrscheinlich:

$$4\,HClO_2 = {}^1/_2\,Cl_2 + 3\,ClO_2 + 2\,H_2O.$$

Sie ist eine sehr unbeständige Substanz, wie viele andere „Primäroxyde“.

2. Die Analogie zwischen Chlordioxyd und den Halogenen (im besondern Chlor und Brom) ist gleichfalls ein merkwürdiges Resultat.

---

[1]) Scrabal, Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 60 (1904).

Die Ähnlichkeit ist eine sehr weitreichende, sowohl bezüglich der physikalischen Eigenschaften, wie des chemischen Verhaltens.

In der folgenden Tabelle sind einige physikalische Eigenschaften des Chlordioxyds und der Halogene zusammengestellt. Die Daten von Chlormonoxyd sind ebenfalls angeführt worden, da es sich auch ziemlich einfügt.

Tabelle 26.

	Gasdichte Wasserstoff = 2	Siedetemperatur	Schmelztemperatur	Farbe		Spez. Gew. der Flüssigkeit
				Gas	Flüssigkeit	
Fluor	38	— 187°	—	fast farblos schwach gelbgrün	—	1·14
Chlor	70·9	— 33·6°	— 102°	schwach gelbgrün	gelb	1·47
Chlordioxyd	67·5	+ 9·9°	— 79°	gelb	rotbraun (hell)	1·5
Chlormonoxyd	86·9	+ 5°	—	gelblichbraun	rotbraun	—
Brom	159·9	+ 60°	— 7·2°	rot	rotbraun (dunkel)	3·18
Jod	254	+ 184°	+ 114°	violett	dunkelbraun	etwa 4·1

Man sieht, dass die Eigenschaften des Chlordioxyds im allgemeinen zwischen den des Chlors und des Broms fallen. Sehr merkwürdig ist die Abstufung in den Farben. Es ist auch auffallend, dass die entsprechenden Verbindungen mit Wasserstoff (die Säuren) farblos sind, genau wie bei Farbstoffen und Leukoverbindungen.

Chlor, Chlordioxyd und Brom bilden ferner Hydrate, deren Eigenschaften sich gleichen (siehe § IV und Tabelle 27).

Tabelle 27.

Formel	Chlorhydrat $Cl_2 . 8 H_2O$	Chlordioxydhydrat $ClO_2 . 8 H_2O$ ($\pm 1 H_2O$)	Bromhydrat $Br_2 . 10 H_2O$
Kryohydratischer Punkt	— 0·24°	— 0·8°	— 0·37°
Umwandlungspunkt: Hydrat $\rightleftarrows$ Flüssigkeit in geschlossenen Röhren	28·7°	18·2°	6·2°
Zersetzungspunkt bei Atmosphärendruck	9·6°	etwa 15°	6·2°
Farbe	gelblichweiss	gelb	rot
Löslichkeit der Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur	—	ab	ab

Chlor und Chlordioxyd bilden kristallinische Verbindungen mit Wasser und CCl_4, die beide gelblich gefärbt sind.

Was nun das chemische Verhalten des Chlordioxyds im Vergleich mit dem der Halogene betrifft, so entspricht die Beziehung zwischen ClO_2 und den Verbindungen $HClO_2$ und $HClO_3$, dem der Halogene X_2 und den Verbindungen HX und HXO.

$$Cl_2 \begin{matrix} HCl \\ HClO \end{matrix} \qquad Br_2 \begin{matrix} HBr \\ HBrO \end{matrix} \qquad J_2 \begin{matrix} HJ \\ HJO \end{matrix} \qquad ClO_2 \begin{matrix} HClO_2 \\ HClO_3 \end{matrix}.$$

a. Die Reaktionen mit OH' haben dieselben Gleichungen, nur verläuft die mit ClO_2 langsamer:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$
$$Cl_2 + 2\,OH' = Cl' + ClO' + H_2O.$$

b. Die Reaktion mit Na_2O_2[1]):

$$2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2$$
$$Cl_2 + Na_2O_2 = 2\,NaCl + O_2.$$

c. ClO_2 wird zu $HClO_3$ oxydiert und zu $HClO_2$ reduziert
Cl_2 „ „ $HClO$ „ „ „ „ HCl „

Diese Ähnlichkeit in chemischer Hinsicht besteht offenbar darin, dass Chlordioxyd eine Oxydationsstufe darstellt, die symmetrisch zwischen zwei andern, einer höhern und niedrigern, steht, wie es in gleicher Weise beim Chlor selbst der Fall ist. Was die Ähnlichkeit in physikalischer Hinsicht betrifft, so liegt sie darin, dass ein Eintritt von Sauerstoff analoge Änderungen in der Farbe und einigen andern Eigenschaften hervorruft, wie sie beim Fortschreiten in einer senkrechten Kolonne des periodischen Systems von Fluor zum Jod hier von Element zu Element auftreten.

Zusammenfassung.

1. Das Molekulargewicht des ClO_2 in Lösungen von Wasser und CCl_4 entspricht der einfachen Formel.

2. Es wurde die Löslichkeit des Hydrats $ClO_2 + 8\,H_2O\,(\pm 1\,H_2O)$ bestimmt, ferner sein kryohydratischer Punkt und sein Umwandlungspunkt.

3. Es gelang, eine Verbindung ClO_2 + Wasser + CCl_4 herzustellen, ferner auch Lösungen von chloriger Säure.

4. Eine auffallende Ähnlichkeit des ClO_2 mit den Halogenen, speziell mit Cl_2, in chemischer wie physikalischer Beziehung wurde festgestellt.

---

[1]) Reychler, loc. cit.

5. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reduktion von ClO_2 zu Cl' eine primäre Chloritbildung stattfindet, und zwar gelang die Isolation dieser Zwischenstufe bei den Reaktionen mit J', NO_2' und Zn, während ihr Auftreten bei der Reaktion mit $FeSO_4$ und H_3AsO_3 sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

6. Die kinetische Untersuchung der Zersetzung von ClO_2 bei Gegenwart von Cl' führt gleichfalls zur Annahme des primären Auftretens der Chloritstufe.

7. Die analytischen Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Chlorsauerstoffderivate, speziell des ClO_2 neben Cl_2, ClO_3' und Cl', wurden ausgearbeitet, bzw. vervollkommnet.

Sonder-Abdruck aus Zeitschrift für anorg. Chemie, Bd. 48 (1906).

Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure.

Von

William Bray.

Eine eingehende Untersuchung der Chlorsauerstoffverbindungen,[1] besonders des ClO_2, führte zum Ergebnis, daſs viele Reaktionen dieses Stoffes unter dem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden können, daſs primär aus ClO_2 bei der Reduktion das Chlorition ClO_2', bezw. die chlorige Säure ClO_2H entsteht. Eine Reihe anderer Reaktionen lieſs sich bisher nicht so einfach deuten; dies noch nicht abgerundete Beobachtungsmaterial ist aber in verschiedenen Hinsichten interessant genug, um eine Veröffentlichung desselben berechtigt erscheinen zu lassen.

Was die Gewinnung und die Eigenschaften des ClO_2 betrifft, so sei auf die schon erwähnte ausführliche Mitteilung hingewiesen, ein gleiches gilt vom historischen Rückblick. Nur die analytischen Methoden mögen auch an dieser Stelle kurz beschrieben werden, da sie zum Verständnis des Folgenden unumgänglich notwendig sind.

§ I. Analytische Methoden.

Da das ClO_2 in wässeriger Lösung einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt und daher beim Aufsaugen in die Pipette stark verdunstet, so sind die obersten Schichten stets zu verdünnt. Um die Fehler, die bei konzentrierten Lösungen hierdurch bedingt werden, zu vermeiden, wurden Pipetten verwandt, wie sie Jakowkin[2] empfohlen hat, nämlich solche, bei denen die verdünnten oberen Schichten durch einen Dreiweghahn in der Pipette zurückgehalten werden. Die Titration der konzentrierten Lösungen wurde mit einer kleinen,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 626.

rasch ausfliefsenden Pipette dieser Art ausgeführt, deren Inhalt unterhalb des Hahnes 2.62 ccm betrug. Beim Entleeren wurde die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit getaucht, und nach dem Ausfliefsen wurde sie (unterhalb des Hahnes) mit Wasser nachgespült. Wegen letzteren Verfahrens und der Kleinheit der Pipette wurde sie als Aufnahmepipette mit Quecksilber kalibriert.

Die Stoffe, deren Bestimmung in Frage kam, waren ClO_2, Cl_2, ClO_3', ClO_2', ClO', Cl', OH' und H'. Von diesen kommt in Lösungen, die HCl enthalten — und um solche handelt es sich bei den Ausgangslösungen immer — ClO' nicht in Betracht, da es mit HCl schnell nach der Gleichung:

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$$

reagiert.

Wie es mit alkalischen Lösungen steht, in denen Hypochloritbildung zu berücksichtigen ist, wird an Ort und Stelle besprochen werden.

ClO_2 und Cl_2 konnten durch ihre Flüchtigkeit von den anderen Stoffen getrennt werden. Es wurde so verfahren, dafs ein Stickstoff- (oder Luft-)strom durch die zu analysierende Lösung und dann durch eine Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geleitet wurde. Da durch den Gasstrom ausgeschiedenes J mitgenommen werden konnte, war eine zweite mit JK gefüllte Flasche hinter die erste geschaltet, die etwas Thiosulfat enthielt. Man mufs immer kleine Mengen der Lösung auf ihren Gehalt an ClO_2 und Cl_2 prüfen, und die Gase durch den Luftstrom vollständig entfernen, weil man sonst wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Gase falsche Werte erhält.

ClO_2 und Cl_2 lassen sich am besten derart nebeneinander bestimmen, dafs man ihr Gemisch einmal in saurer, das andere Mal in neutraler Lösung mit JK reagieren läfst. Die Bestimmung des in saurer Lösung abgeschiedenen Jods, die als „Jodtitration“ bezeichnet wird, wurde in der Weise ausgeführt, dafs zu 50 ccm einer 0.1—0.2 normalen Jodkaliumlösung zunächst eine gemessene Menge der fraglichen Lösung und hierauf 3—5 ccm 2-normaler Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Nach drei Minuten wurde dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (meist mit 0.1 norm.) titriert. Das Warten war nötig, weil die letzten Stadien der Reaktion nicht unmefsbar rasch verliefen und weil beim allzu frühzeitigen Hinzufügen des Thiosulfats ein Teil desselben zu Sulfat oxydiert werden würde.

Vermeidet man diese Fehler, so lassen sich ClO_2-Lösungen sicher bestimmen, unabhängig von der Konzentration der benutzten Reagentien und von der Mischungsfolge. Es verläuft also die Reaktion:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$$

anscheinend ohne von störenden Nebenreaktionen begleitet zu sein.

Die Bestimmung des ClO_2 neben Cl_2 beruht nun darauf, dafs in neutraler Lösung ClO_2 nur ungefähr ein Fünftel von dem Jod in Freiheit setzt, das in saurer Lösung abgeschieden wird. Während Cl_2 in beiden Fällen nach der Gleichung:

$$Cl_2 + 2J' = 2Cl' + J_2$$

reagiert, reagiert ClO_2 in neutraler Lösung nach der Gleichung:

$$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J.$$

Die „Jodtitration" verhält sich also zur „Jodtitration neutral" für ClO_2 angenähert wie 5 : 1; genauer ergab sich 4.8 : 1; für Cl wie 1 : 1. Aus den beiden Gleichungen:

$$4.8(ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration}$$
$$(ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration neutral}$$

konnte die Konzentration der beiden Stoffe bestimmt werden, und zwar ist hier die Konzentration des ClO_2 in Molekülen, die des Cl_2 in g-Atomen im Liter gerechnet.

In einigen wenigen Fällen wurde statt dieses umständlichen Verfahrens einfach die auf ClO_2 und Cl_2 zu untersuchende Lösung zu einer verdünnten neutralen JK-Lösung gegeben und unmittelbar danach Natriumbikarbonat zugesetzt, um die Reaktion zwischen JO_3H und J' zu hemmen. Diese Methode ist nicht zu empfehlen, da die Reaktion $JO_3H + J'$ sehr rasch verläuft. Statt der Verhältniszahl 4.8 mufste wegen des so hervorgerufenen Fehlers eine kleinere (4.6—4.7) benutzt werden. Es war nicht zu umgehen, dafs die Bikarbonatlösung erst nach der Zugabe der $ClO_2 + Cl_2$-haltigen Flüssigkeit zugegossen wurde, man durfte nicht etwa die letzte Lösung zu einer bikarbonathaltigen JK-Lösung fügen, sonst wirkt Cl_2 auf J' unter JO'_3-Bildung ein,[1] während bei nachträglichem Zusatz des Bikarbonats, das normal mit dem JK reagierende Cl_2 schon völlig zu Cl' reduziert worden ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) 463.

Abgesehen von diesen beiden flüchtigen Stoffen kommen noch ClO_3', ClO_2', Cl' und H' für die Analyse in Betracht. ClO_2' ergibt sich durch die Jodtitration; es zeigte sich, dafs auch der Vorgang:

$$ClO_2' + 4J' + 4H' = 4J + Cl' + 2H_2O$$

ohne störende Nebenvorgänge verläuft.

Zur Bestimmung des ClO_3' diente die „Ferrosulfattitration", die sowohl für reine Chlorsäurelösungen, wie für Gemische $HClO_3 + ClO_2 + Cl_2$, bezw. $ClO_3' + ClO_2' + ClO'$ in Anwendung kam. Falls es sich um reine Chlorsäurelösungen handelte, wurde die $HClO_3$ mit überschüssigem Ferrosulfat + konzentrierter Schwefelsäure (unter Kohlensäure) einige Minuten bei 100° behandelt. Nach dem Abkühlen unter CO_2 wurde das überschüssige Ferrosulfat in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. In den anderen Fällen wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt (um Verlust an ClO_2 zu vermeiden) und dann wie oben behandelt. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Ferrosulfat verläuft praktisch momentan, ist aber für die Bestimmung von ClO_2 nicht brauchbar, weil ClO_3H dabei entsteht.[1]

Die Differenz der Ferrosulfat- und der Jodtitration ergab die Chlorsäurekonzentration; hatte man das ClO_2(ev. + Cl_2) mittels eines Luftstroms entfernt, so ergab die Ferrosulfattitration unmittelbar die ClO_3H-Konzentration. Schliefslich konnte man letztere auch dadurch feststellen, dafs man die Cl'-Konzentration von der H'-Konzentration abzog. Erstere wurde mit $AgNO_3$ (mit K_2CrO_4 als Indikator) in neutraler Lösung bestimmt; verdünnte Säuren wurden mit Barytwasser, konzentrierte mit kohlensäurefreier Natronlauge titriert. Die Versuche lehrten, dafs die Säuretitration (nach Entfernen des ClO_2 und Cl_2) gleich der Summe der Cl'- und der Ferrosulfattitration war, ein Zeichen, dafs nur diese zwei Säuren, HCl und $HClO_3$, vorhanden waren. Dies war vor allem auch deshalb wichtig, weil es Reaktionen des ClO_2 (z. B. die Zersetzung) zu verfolgen erlaubte, ohne dafs man auf Bestimmung der Oxydationswerte zu verschiedenen Zeiten angewiesen gewesen wäre; letzteres Verfahren hätte wegen der Flüchtigkeit des ClO_2 zu ungenauen Ergebnissen geführt.

Was weitere Einzelheiten (Beleganalysen usw.) betrifft, so mufs bezüglich dieser auf die schon erwähnte Abhandlung[2] verwiesen werden.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

§ II. Über die Zersetzung von ClO_2-Lösungen.

1. Zersetzung einer reinen ClO_2-Lösung.

Es wurde gleich bei den ersten Versuchen mit ClO_2 gefunden, dafs die Lösungen desselben nicht so unbeständig waren, wie früher angenommen worden ist. Die Zersetzung wird bekanntlich durch Licht und Wärme beschleunigt. Ich habe die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 0° im Dunkeln gemessen, und habe ferner den Einfluſs der Reaktionsprodukte und verschiedener Katalysatoren bestimmt. Die ClO_2-Lösung wurde in zugeschmolzenen Rohren aufbewahrt und nach der gewünschten Zeit in der oben beschriebenen Weise auf die verschiedenen möglichen Stoffe untersucht. Es stellte sich heraus, dafs die Zersetzungsgeschwindigkeit einer reinen ClO_2-Lösung praktisch gleich Null ist, wie folgende Versuche zeigen. Die Anfangskonzentration des Chlordioxyds und der Salzsäure-Verunreinigung, und das Verhältnis der entstandenen $HClO_3$ zu der entstandenen HCl „$\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$“ sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

Zersetzung bei 0° im Dunkeln.

	ClO_2-Konzentr. in Molen	HCl-Konzentr. in Molen	Zeit in Wochen	Zersetzung in %	Entstandene $\frac{HClO_3}{HCl}$
a)	0.155	0.0011	7	0.6	2.0
b)	0.114	0.0010	5	3.4	3.0
c)	0.222	0.0020	6	2	2.2

Diese langsame Zersetzung wurde auch für einige andere Lösungen beobachtet. Das Mittel für das Verhältnis $\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$ war etwa 3.0. Der niedrige Wert dieses Verhältnisses und der unregelmäfsige Verlauf der Zersetzung zeigten, dafs andere als die an anderer Stelle[1] beschriebene Reaktion:

$$6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl,$$

welche durch Chlorion beschleunigt wurde, stattfinden.

Der Zweck der folgenden Versuche war, jede Reaktion für sich zu isolieren und zu untersuchen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

2. Der Einfluſs der Reaktionsprodukte.

Wie schon angegeben, wird die Zersetzung durch Chlorion beschleunigt und erfolgt bei Überschuſs von Cl' quantitativ nach der Gleichung:

$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl.^1$$

Die Anwesenheit von Kaliumchlorat hat nur wenig Einfluſs auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. In einer 0.28 Mol. ClO_2-Lösung, welche 0.167 Mol. in bezug auf ClO_3' und 0.0014 Mol. auf HCl war, hatte sich in fünf Wochen nur 3.8% zersetzt.

Das Verhältnis $\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$ war 2.7.

Der Einfluſs des H'-Ions ist praktisch null. In einer Probe der Lösung (a), Tabelle 1, welche $^1/_{40}$ normal in bezug auf Schwefelsäure war, hatte sich in sieben Wochen nur 0.8% zersetzt $\left(\frac{HClO_3}{HCl} = 2.0\right)$.

Die Anwesenheit von Chlor beschleunigt die Zersetzung. Für nicht zu kleine Mengen von Chlor wurde das Verhältnis $\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$ annähernd = 1 gefunden. Die Untersuchungen werde ich weiter unten beschreiben. Die Reaktion findet nach dem Schema statt:

$$ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl.$$

Die Untersuchung der Reaktion zwischen $HClO_3$ und HCl zeigte, daſs die Reaktion eine umkehrbare ist (§ V).

3. Einfluſs von platiniertem Platin.

Bei Anwesenheit von platiniertem Platin findet dieselbe Reaktion statt, wie bei Anwesenheit von Chlorion; nämlich:

$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl.$$

50 ccm einer 0.122 Mol., nach der Reychlerschen[2] Methode hergestellten ClO_2-Lösung — diese sind stets etwas chlor-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

[2] *Bull. soc. chim.* **25** (1901), 659. Diese ClO_2-Lösungen werden durch Einwirkung von Kaliumchlorat auf Schwefelsäure hergestellt und enthalten, wie an anderer Stelle (*Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck) gezeigt wurde, immer Cl_2. So oft im folgenden Lösungen dieser Art benutzt wurden, ist dies durch ein R gekennzeichnet worden.

haltig — wurden in Berührung mit einem Stück platinierten Platin von 2 ccm Oberfläche in 5 Monaten im Dunkeln bei Zimmertemperatur vollständig zersetzt. Eine Sauerstoffbildung wurde nicht beobachtet. Das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ war = 4.18. Dieser niedrige Wert (anstatt 5) beruht offenbar auf der Anwesenheit von Chlor in der Lösung. Die Reaktion:

$$3Cl_2 + H_2O = HClO_3 + 5HCl$$

wird ebenfalls durch Pt[1] und ClO_2 (s. w. u.) beschleunigt, und da die resultierende Lösung kein Cl_2 mehr enthielt, mufste die Umwandlung nach diesem Schema eine praktisch vollständige gewesen sein. Hierdurch wird das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ verringert und zwar braucht man nur eine Chlorverunreinigung von 4 Verbindungsgewichten Chlor auf 100 Mol. ClO_2 anzunehmen, damit das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ von 5 auf 4.20 sinkt; in den nach der Methode von Reychler hergestellten Lösungen kann sogar noch mehr Chlor enthalten sein. Es darf deshalb als sehr wahrscheinlich angesehen werden, dafs eine reine Lösung in Gegenwart von Platin nach der oben angegebenen Gleichung sich zersetzen wird.

4. Einfluſs von Kupfersulfat und Eisenalaun.

Zusätze von $CuSO_4$ und von Eisenalaun hatten kleine beschleunigende Wirkungen. Die Zersetzung ist ebenso wie die gewöhnliche (Tabelle 1) keine stöchiometrische.

5. Einfluſs der Temperatur.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt zu mit steigender Temperatur. Sie ist unregelmäfsig und wurde nur in bezug auf Sauerstoffbildung untersucht. Diese wurde in mefsbarem Betrage bei 60° (im Dunkeln) in zwei Tagen nicht beobachtet, wohl aber entstand viel Sauerstoff bei 100°; es folgt daraus, dafs die Reaktion, in welcher Sauerstoff gebildet wird, einen sehr grofsen Temperaturkoeffizienten besitzt. Folgende Versuche zeigen, dafs diese Reaktion eine einfache Zersetzung in Chlor und Sauerstoff ist.

[1] Sirk, *Zeitschr. f. Elektroch.* **11** (1905), 261.

6. Die Reaktion $ClO_2 = {}^1/_2 Cl_2 + O_2$.

Die Reaktion findet, wie oben erwähnt, im Dunkeln bei 100° rasch statt. Chlorsäure und Salzsäure werden auch gebildet; aus dem Verlauf der Reaktion konnte leicht bewiesen werden, daſs diese Säuren in Folgereaktionen entstehen und daſs die primäre Reaktion die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff war.

Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt und die Konzentrationen der Säuren in der Weise bestimmt, wie es in § I beschrieben ist. Der Sauerstoff ist nicht gemessen worden; beim Öffnen des Rohres entwichen immer etwas Chlordioxyd und Chlor. Das Verhältnis zwischen Chlordioxyd und Chlor in der Lösung (nach Abkühlen) wurde aus dem Verhältnis der beiden Jodtitrationen annähernd festgestellt. Zur Kontrolle wurde die ursprüngliche ClO_2-Konzentration aus den analytischen Resultaten berechnet. Wegen des Verlustes an ClO_2 und Chlor muſste diese berechnete Konzentration immer kleiner sein als die theoretische. Das Gegenteil würde bedeuten, daſs eine zu hohe Konzentration für Chlor angenommen worden war.

Um die etwas komplizierte Berechnung der Versuchsergebnisse klar zu machen, ist sie für den ersten Versuch im einzelnen angegeben.

In der Tabelle sind alle Konzentrationen als Mole pro Liter angeführt, nur der Wert der Jodtitration ist in Oxydationswerten notiert, da durch sie zwei Stoffe (Cl_2 und ClO_2) bestimmt werden. Die Gesamtsäurekonzentration, die deshalb weniger genau war, weil die Säure mit dem Glas reagierte, wurde nur zur Kontrolle der Einzelbestimmungen des Cl' und des ClO_3' ausgeführt.

Tabelle 2.

Zersetzung einer ClO_2-Lösung bei 100° im Dunkeln.

	am Anfang	nach 2 Stdn.	
ClO_2-Menge	0.116 Mol.	—	
(Jodtitration	0.578 äquiv.	0.231 äquiv.)	
Verhältnis $\frac{\text{Jodtitration}}{\text{Jodtitr. neutral}}$	4.7	2.33	
Nach Entfernen der Gase			Entstandene Menge
$HClO_3$-Menge	0.00585 Mol.	0.01525 Mol.	0.0094 Mol.
HCl-Menge	0.00165 „	0.0089 „	0.00725 „
H'-Menge	0.0075 „	0.023 „	0.0166 Mol.

Aus diesen Zahlen läfst sich berechnen, dafs etwa 60% des ursprünglichen ClO_2 in Chlor umgesetzt worden ist; da 30% unzersetzt geblieben sind, folgt, dafs etwa 85% ClO_2 in Cl_2 und O_2 zerfallen sind. Da das Verhältnis der entstandenen Säuren $\frac{HClO_3}{HCl}$ nur 1.3 ist, während es bei der Zersetzung von ClO_2 5 hätte sein müssen, so folgt daraus, dafs Cl_2 mit zur Bildung der Säuren beizutragen hat.

Da ferner nur 8% des ursprünglichen ClO_2 (soviel berechnet ich, wenn man das mitreagierende Cl_2 berücksichtigt) in die Säuren sich umgesetzt haben, so ergibt sich daraus, dafs die Reaktion nur eine kleine Rolle spielt, möglicherweise nur als eine Folgereaktion.

Folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick, welche ClO_2-Mengen zur Bildung der gefundenen Reaktionsprodukte erforderlich sind:

	Gefundene Menge	Entspr. ClO_2-Menge
ClO_2	0.0356 Mol.	0.0356 Mol.
$^1/_2Cl_2$	0.053 „	0.053 „
Säure	0.0166 „	0.0166 „
		0.105 Mol. anstatt 0.116,

so dafs 0.011 ClO_2 durch Entweichen verloren gingen.

(S. Tabelle 3, S. 226.)

Aus diesen Resultaten folgt zunächst, dafs die Zersetzung von ClO_2 in Cl_2 und O_2 die vorwiegende Reaktion ist; aber sie ist auch wahrscheinlich die primäre. Dafür spricht vor allem, dafs die sich bildenden Säuremengen mit der Zeit wachsen. Denn da das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ weder dem bei der Zersetzung des ClO_2 allein, noch des Cl_2 allein entspricht, läfst sich das Anwachsen nur so erklären, dafs das ClO_2 mit dem Cl_2 in einer Folgereaktion reagiert. Da ClO_2 und Cl_2 allein in Lösung relativ beständige Stoffe sind, beide zusammen aber nicht, so läfst sich vermuten, dafs eine Reaktion zwischen beiden vorhanden ist. Dies wurde schon oben erwähnt und im folgenden untersucht. Es soll nur noch auf die auffallende Tatsache aufmerksam gemacht werden, dafs das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ von einem 1 übersteigenden Wert beim Verlauf der Reaktion unter 1 sinkt. Ob die Zersetzung des ClO_2 in Cl_2 und O_2 in der Gas-

Tabelle 3.

Zersetzung einer ClO_2-Lösung bei 100° im Dunkeln.

Experimentelle Resultate	Entstandene Mengen				
	am Anfang	Rohr 1,	Rohr 2,	Rohr 3,	Rohr 4
Zeit in Stunden	0	1	4	8	20
ClO_2-Menge	0.127	—	—	—	— Mol.
Jodtitration	0.637	0.418	0.420	0.037	0.038 norm.
Verhältnis $\frac{\text{Jodtitration}}{\text{Jodtitration neutr.}}$	4.7	3.83	3.82	1.07	1.10
$HClO_3$-Menge	0.0030	0.0058	0.0066	0.0220	0.0261 Mol.
HCl-Menge	0.00185	0.0025	0.00388	0.0284	0.0343 „
$H^{\cdot}$-Menge	0.00485	0.0076[1]	0.0099	0.0494	0.0510 „
Berechnungen:					
Verhältnis: $\frac{\text{entstandene } HClO_3}{\text{entstandene HCl}}$		2.32	1.70	0.77	0.76
Die gefund. ClO_2-Menge entspr.		0.078	0.078	0.001	0.001 Mol. ClO_2
Die gefund. Cl_2-Menge entspr.		0.030	0.032	0.030	0.031 „
Die gefund. Säuremenge entspr.		0.008	0.010	0.050	0.060 „
Gefunden anstatt 0.127 Mol.		0.116	0.120	0.081	0.092 Mol. ClO_2
% des ursprüngl. ClO_2, welches mit Chlor reag. hat, um $HClO_3$ und HCl zu bilden		5.2	5.7	14.5	19.0 %
% des ursprüngl. ClO_2, welches sich in Cl_2 und O_2 zersetzt hat, etwa		34	32	84	80 „
% des verschwundenen ClO_2, welches sich in Cl_2 und O_2 zersetzt hat, etwa		85	80	84	80 „

oder in der Flüssigkeitsphase sich vollzieht, war nicht zu entscheiden; wahrscheinlich tritt sie in beiden ein. Es mufs noch erwähnt werden, dafs der Vorgang unregelmäfsig ist und die Versuche nicht reproduzierbar sind.

7. Die Reaktion $ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl$.

In folgenden Versuchen wurde die im Dunkeln verlaufende Zersetzung von Lösungen untersucht, welche ClO_2 und Chlor in verschiedenen Mengen enthielten. Die anfängliche Zusammensetzung jeder Lösung wurde aus den abgemessenen Mengen der ClO_2 und Cl_2-Lösungen bestimmt und findet sich an der Spitze jeder Tabelle angegeben. Das Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen wurde auch nach der zweiten im § I beschriebenen Methode (direkte Be-

[1] Die gefundenen „Säuremengen" waren immer zu klein. (Siehe oben.)

stimmung von ClO_2 und Cl_2 in der Ausgangslösung, Zugabe von Bikarbonat) zur Kontrolle festgestellt, und zeigte genügende Übereinstimmung.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise ausgeführt. Der Zweck der Messungen war den Quotient $\frac{\text{entstandene } HClO_3}{\text{entstandene } HCl}$ zu bestimmen, welcher in der letzten Kolonne angegeben ist.

Das Verhältnis zwischen den reagierenden Substanzen, Chlordioxyd und Chlor wurde zwischen 3 : 1 und 1 : 3 variiert. Eine Gasbildung konnte in keinem Versuch konstatiert werden.

(S. Tabellen 4, 5 u. 6, S. 228 u. 229.)

Diese experimentellen Resultate erlauben folgende Schlüsse:

a) Es findet eine Reaktion zwischen ClO_2 und Cl_2 statt, bei der fast gleiche Mengen Chlorsäure und Salzsäure entstehen. So lange das Verhältnis zwischen der Chlordioxyd- und Chlorkonzentration sich zwischen 1 : 3 und 3 : 1 bewegt, ändert sich bei nicht allzu hoher Temperatur das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ nur von 0.9 zu 1.1. Es handelt sich also um die Reaktion:

$$ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl.$$

b) Eine Änderung der ClO_2-Konzentration hat einen viel gröfseren Einflufs auf die Geschwindigkeit der Reaktion als eine gleiche Änderung der Chlorkonzentration (vergl. Tabellen 5 u. 6).

c) Das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ ist am gröfsten, wenn der ClO_2-Überschufs am gröfsten ist, wie es auch in der Zersetzung des ClO_2 bei 100° gefunden wurde.

d) Mindestens zwei andere Reaktionen müssen angenommen werden:

1. Um die Entstehung eines $HClO_3$-Überschusses in dem letzten Versuch, Tabelle 5, zu erklären, kann man annehmen, dafs die Reaktion:

$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$$

durch das sich bildende Cl' beschleunigt wird (siehe auch § IV).

2. Um die Entstehung eines HCl-Überschusses in Versuch 5, Tabelle 4 und in Tabelle 6 zu erklären, läfst sich vielleicht die Reaktion:

Tabelle 4.

Etwa äquivalente Mengen ClO_2 0.50 molar im Liter
Cl 0.44 äquiv „ „

Messungs-Nr.	Temperatur in ° C	Zeit in Tagen	Jodtitration äquiv.	Jodtitration / Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen: Säure	Cl′	ClO'_3	ClO'_3 berech.	Verhältnis entstand. $HClO_3$ / entstand. HCl
1	18	0	0.291[1]	3.2	5.47	1.72	3.7	3.75	
2	18	8	0.26[1]	3.4	10.40	4.20	6.4	6.20	2.6 /2.5 = 1.04
3	18	90	0.21[1]	—	19.76	8.67	—	11.10	7.35/6.95 = 1.06
4	0	13	0.280	3.3	7.10	2.50	4.6	4.60	0.85/0.8 = 1.06
5	0 / 60	13 / 1	0.226	3.4	29.9	16.4	13.4	13.5	8.9 /13.9 = 0.67

Tabelle 5.

ClO_2-Überschüsse. $3\,ClO_2 : 1\,Cl$ Chlordioxyd 0.112 molar.
Chlor 0.037 äquiv.

Messungs-Nr.	Temperatur in ° C	Zeit in Tagen	Jodtitration norm.	Jodtitration / Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen: Säure	Cl′	ClO'_3	ClO'_3 berech.	Verhältnis entstand. $HClO_3$ / entstand. HCl
1	18	0	0.597	4.0	11.0	3.57	7.5	7.4	
2	18	4	0.572	—	19.7	7.7	12.1	12.0	4.6 /4.1 = 1.12
3	18	39	0.401	—	60.2	26.7	34.1	33.5	26.6/23.1 = 1.15
4	18	111	0.250	—	104.7	38.0	—	66.7	59.3/34.4 = 1.72
5	18	112	0.250	4.8[2]	105.2	38.6	67.2	66.6	59.7/35.0 = 1.71
6	60	0.73	0.511	—	47.9	18.2	24.0	23.7	16.5/14.6 = 1.13
7	60	2.0	0.390	—	72.3	30.1	43.0	42.2	35.5/26.5 = 1.34

[1] Die Lösung wurde in einer Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und Proben 1, 2 und 3 zur Analyse genommen.

[2] Das Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen in Versuch 5, Tabelle 5 und Versuch 3, Tabelle 6 wurde nach der ersten Methode durch Analysieren des Gases bestimmt. Die Tatsache, dafs in Versuch 5, Tabelle 5, fast reines ClO_2 vorhanden ist, zeigt, dafs die ClO_2-Konzentration am Anfang gröfser als 0.112 Mol. und dafs die Chlorkonzentration kleiner als 0.037 normal war.

Tabelle 6.

Chlorion-Überschüsse. ClO_2 0.044 molar. Cl 0.13 äquiv.

Messungs-Nr.	Temperatur in ° C	Zeit in Tagen	Jodtitration norm.	Jodtitration / Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen: Säure	Cl'	ClO'_3	ClO'_3 berech.	Verhältnis entstand. $HClO_3$ / entstand. HCl
1	18	0	0.351	2.1	6.3	3.1	3.2	3.2	
2	18	46	0.231	—	31.7	16.6	15.3	15.1	12.1/13.5 = 0.90
3	18	120	0.202	1.86[1]	57.9	31.2	—	26.7	23.5/28.1 = 0.84
		Stdn.	0.284	—	32.9	19.4	13.3	13.5	10.2/16.3 = 0.62
4	60	19							
5	60	51	0.233	—	58.0	34.2	23.0	23.8	19.8/31.1 = 0.64

$$3Cl_2 + 3H_2O = HClO_3 + 5HCl$$

heranziehen.

e) Eine Temperaturerhöhung begünstigt die Salzsäurebildung. Tabellen 4 und 6, vergl. Versuch 3 mit Versuch 5. Tabelle 5, vergl. Versuch 5 mit 7.

Es ist merkwürdig, dafs die Zersetzung von Cl_2- und ClO_2-Lösungen für sich allein sehr langsam verlaufende Vorgänge sind, während ein Zusatz von ClO_2 die Zersetzung einer Cl_2-Lösung beschleunigt und umgekehrt. Dies macht es sehr unwahrscheinlich, dafs es sich hier nur um diese zwei nebeneinander verlaufenden Vorgänge handelt, es spricht eher dafür, dafs hier eine stöchiometrische Reaktion in Frage kommt, zumal die Geschwindigkeit bei Gleichheit der Cl_2 und ClO_2-Menge ungefähr am gröfsten ist und ferner das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}^3$ in einem weiten Bereich gleich 1 gefunden wurde. Am entschiedensten spricht aber für die Auffassung die Tatsache, dafs die umgekehrte Reaktion zwischen $HClO_3$ und HCl bereits bekannt ist (siehe § V).

8. Der Einfluſs des Sonnenlichtes.

Ich habe die Zersetzung im Sonnenlicht bisher nicht eingehend untersucht, möchte aber das anderweitig gewonnene Material im Anschlufs an meine übrigen Versuche mit ein paar Worten disku-

[1] S. Note 2, S. 228.

tieren. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daſs ich, wegen der Lichtempfindlichkeit des ClO_2, die auch in anderen Reaktionen zutage tritt, meine sämtlichen Versuche im Dunkeln ausgeführt habe.

Es ist bekannt, daſs Licht eine stark beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung von ClO_2-Gas und ClO_2-Lösungen ausübt. Popper[1] fand, daſs sie eine vollständige war und nimmt in offenen Gefäſsen (wobei also das Cl_2 entweichen kann) folgende Reaktion an:

$$3ClO_2 + H_2O = 2HClO_3 + {}^1/_2 O_2 + {}^1/_2 Cl_2 .$$

Daſs hier wirklich die Chloratbildung mit dem Lichteinfluſs etwas zu tun hat, ist unwahrscheinlich, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Auch trockenes ClO_2-Gas zerfällt in Cl_2 und O_2 im Sonnenlicht;

2. der Zerfall von ClO_2 in Cl_2 und O_2 wurde bei höherer Temperatur von mir als der wahrscheinlich primäre Vorgang aufgefaſst, und die Wirkung des Lichtes und der Temperaturerhöhung geht in vielen Erscheinungen parallel;

3. Gelegenheit für Chloratbildung ist vorhanden, wenn ClO_2 und Cl_2 nebeneinander vorhanden sind;

4. daſs Popper in offenen Gefäſsen nur wenig Cl' fand, hat wohl seinen Grund darin, daſs dieses mit dem jedenfalls vorhandenen ClO' (dieses tritt, wie weiter unten ausgeführt ist, sehr wahrscheinlich auf, wenn $HClO_3$ und HCl entstehen) Cl_2 gibt, welches entweicht.

Demnach hat die reine Zersetzung in Cl_2 und O_2 das meiste für sich. Popper hat die gleiche Reaktion im Licht in geschlossenen Gefäſsen untersucht und gelangt hier zu der komplizierten Gleichung:

$$18ClO_2 + 9H_2O = 13HClO_3 + 3O_2 + 5HCl.$$

Diese Gleichung ist als vollständiger Ausdruck der Tatsachen nicht nur an und für sich unwahrscheinlich, weil sie so kompliziert ist, und weil die Menge der Reaktionsprodukte nur am Ende und nicht während des Verlaufes bestimmt wurden (was allein über die wirklich verlaufenden Vorgänge zu entscheiden erlaubt), sondern fordert auch im übrigen die gleiche Kritik heraus wie die oben genannte Gleichung.

---

[1] Popper, *Lieb. Ann.* **227** (1884), 161; **231** (1885), 137.

Erwähnt mag noch werden, dafs bei den Popperschen Versuchen auch die Reaktion $Cl_2 + H_2O = 2HCl + {}^1/_2O_2$ eine Rolle spielen kann.

9. Erörterung der möglichen Reaktionen.

Folgende Reaktionen sind also bei der Zersetzung von Chlordioxyd in Betracht zu ziehen:

I. $ClO_2 = {}^1/_2Cl_2 + O_2$
II. $6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$
III. $ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl$
IV. $3Cl_2 + 3H_2O = HClO_3 + 5HCl$
V. $Cl_2 + H_2O = 2HCl + {}^1/_2O_2$.

Von diesen sind die ersten drei isoliert und für sich allein untersucht worden. II wird durch Chlorion und durch platiniertes Platin beschleunigt; III ist die rascheste Reaktion, welche bei der Zersetzung einer ClO_2-Chlorlösung im Dunkeln stattfindet. I findet bei höheren Temperaturen und wahrscheinlich im Sonnenlicht statt.

Reaktion IV wird wahrscheinlich durch platiniertes Platin beschleunigt.[1] Es ist bekannt, dafs sie auch in Anwesenheit von Silberion stattfindet; nach Stas entsteht zugleich $AgClO_3$, AgCl und O_2, was ich bestätigen konnte.

Reaktion V wird durch Licht beschleunigt, und ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Reaktion der unterchlorigen Säure $HClO = HCl + {}^1/_2O_2$.[2] Die drei Reaktionen II—IV sind wahrscheinlich nicht voneinander unabhängig. Es ist bekannt, dafs Cl_2 in Gleichgewicht mit HClO steht; von II ist an anderer Stelle[3] gezeigt worden, dafs sie bei Gegenwart von Cl′ unter Bildung von $HClO_2$ und HClO verläuft und von III werden die gleichen Zwischenprodukte in § V als wahrscheinlich in Betracht gezogen werden. Man wird also eine gegenseitige Beeinflussung der drei Reaktionen zu erwarten haben.

§ III. Die Reaktion zwischen ClO_2 und OH-Ion.

Wie schon bekannt, können die Chloritlösungen durch die Reaktion zwischen ClO_2 und OH′ hergestellt werden. Diese erfolgt nach der Gleichung:[4]

[1] Sirk, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 261.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

[4] Wie schon die Gleichung erkennen läfst, handelt es sich um eine Reaktion des OH′; deshalb verhalten sich allem Anschein nach NH_3-Lösungen

$$2ClO_2 + 2OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O.$$

Es wurde eine Reihe von Experimenten angestellt, um zunächst qualitativ den Einfluſs der OH'-Konzentration festzustellen, die dann durch kinetische Versuche ergänzt wurden.

1. Die Reaktion mit Natrium-Bikarbonat-Lösungen.

Aus Versuchen von Reychler[1] mit Kaliumbikarbonatlösungen ging schon hervor, daſs diese Reaktion nur sehr langsam verlaufen würde. Ich habe dies durch folgenden Versuch bestätigt: etwa 4 g festes Natriumbikarbonat wurde zu einer 0.15 mol. ClO_2-Lösung, welche etwas Schwefelsäure enthielt, gegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und im Dunkeln bei 0° 7 Wochen lang gelassen. Eine merkliche Abnahme der Farbe lieſs sich lange nicht konstatieren. Noch nach der genannten Zeit war die Lösung schwach gelb gefärbt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein starker Überdruck (CO_2) beobachtet.

Die Analysen ergaben folgende Resultate (Tabelle 7). Alle Versuche sind auf Mol. pro Liter umgerechnet worden; nur die Oxydationswerte muſsten in Oxydations-(Normal-)Einheiten gegeben werden.

Tabelle 7.

Experimentelle Resultate	Am Anfang	Am Ende
Oxydationswert der Lösung (Jodtitration) .	0.750	0.2762 norm.
Nach Entfernen des Gases mit einem Luftstrom.		
Oxydationswert (Jodtitration)	0.0	0.2672 „
Oxydationswert ($FeSO_4$-Titration)	0.0126	0.7135 „
$AgNO_3$-Titration	0.0011	0.0033 Mol.

Die Berechnungen ergeben:

Unzersetztes ClO_2 nach der Reaktion . . .	0.0018 Mol.
Chlorat gebildet	0.0723 „
Chlorit gebildet	0.0668 „
Cl'-Ion	0.0022 „
	0.143 Mol.

Das gefundene „Gesamtchlor" entspricht also einer . 0.143 Mol. ClO_2-Lösung
Die ursprüngliche Lösung war . . . . . 0.150 „
„Überschuſs" an Chlorat über Chlorit . . . . . 0.0055 „

$$\text{Verhältnis } \frac{\text{Überschuſs an Chlorat}}{\text{Cl'-Ion gebildet}} = \frac{0.0055}{0.0022} = 2.5$$

im Dunkeln wie solche von NaOH und KOH; im Sonnenlicht tritt eine andere Reaktion auf: schneeweiſse Nebel treten auf, die gelbe Farbe verschwindet viel rascher wie im Dunkeln; wieder ins Dunkle gebracht, lösen sich die Nebel schnell.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

Diese Resultate zeigen, dafs nach 7 Wochen etwa 1.3% des Chlordioxyds noch unzersetzt geblieben war, und dafs mehr als 93% nach obiger Gleichung reagiert hatten, um gleiche Mengen von ClO_3' und ClO_2' zu bilden.

Das übrige Dioxyd hat sich wahrscheinlich mit dem vorhandenen oder sich bildenden Cl_2 (eine geringe Zersetzung nach der Gleichung $2ClO_2 = {}^1/_2Cl_2 + O_2$ findet stets statt) unter ClO_3' und Cl'-Erzeugung umgesetzt.

Die Differenz zwischen der ursprünglichen ClO_2-Konzentration und der berechneten kann dadurch erklärt werden, dafs etwas ClO_2 beim Einfüllen des Rohres verloren ging, und dafs sich Natriumhypochlorit in kleinen Mengen gebildet hatte.

Der langsame Verlauf dieser Reaktion, welche mit Kalilauge in wenigen Stunden beendet wird, zeigt, dafs die Geschwindigkeit von der OH'-Konzentration abhängig ist.

(Vergleiche die kinetischen Versuche unten.)

Es ist nicht ohne Bedeutung, dafs ein Chlorit in einer Bikarbonat-Kohlensäurelösung beständig ist. Diese Tatsache machte es möglich, die Chloritstufe in den in der Einleitung erwähnten Reaktionen abzufangen. Im Vergleich mit den raschen Reaktionen, welche untersucht wurden, kam die langsame Reaktion zwischen ClO_2 und Natriumbikarbonat nicht in Betracht.

Wie schon erwähnt, erleidet eine Lösung von chloriger Säure eine freiwillige Zersetzung und ist im allgemeinen eine sehr unbeständige Substanz. Eine ClO_2'-Ionlösung bleibt dagegen monatelang unverändert. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Chlorit in der Bikarbonatlösung nur in der Form von ClO_2'-Ionen vorhanden ist. Dies würde bedeuten, dafs chlorige Säure eine viel stärkere Säure ist als eine Bikarbonat-Kohlensäurelösung. Sie ist wahrscheinlich auch stärker als Kohlensäure selbst, da am Ende des Versuches viel CO_2 und wenig $NaHCO_3$ vorhanden war.

Dieser Schlufs wurde weiter noch bestätigt durch Versuche, in welchen Kohlensäure durch eine reine neutrale Chloritchloratlösung langsam geleitet wurde. Die mit CO_2 gesättigte Lösung erlitt in drei Stunden praktisch keine Zersetzung, und es entstand kein ClO_2. War aber unterchlorige Säure vorhanden, so wurden die Lösungen schnell gelb, da die oben erwähnte Reaktion nach der Gleichung:

$$ClOH + ClO_2H = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

vor sich geht.

2. Kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen ClO_2 und Natronlauge.

Es war von Interesse, diese Reaktion zu verfolgen, weil möglicherweise ein hydrolytischer Vorgang der Form:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

vorlag, der durch die Anwesenheit des OH-Ions beeinflufst werden mochte.

Die Versuche wurden im Dunkeln bei 0° angestellt und zwar mit sehr verdünnten Lösungen, um die Geschwindigkeit in mefsbare Gebiete zu bringen und allzu starke Wärmeentwickelungen zu vermeiden. Es wurden kleine Mengen von ClO_2-Lösung[1] mit überschüssiger, kohlensäurefreier NaOH (Kahlbaum) vermischt, deren Gehalte nachträglich bestimmt wurden. Die anfängliche ClO_2-Konzentration ergab sich aus der ClO_2'-Konzentration nach Beendigung der Reaktion und zwar war sie $^{10}/_4$ der letzteren, in Oxydationseinheiten gerechnet (vergl. Reychler). Diese und die in gewöhnlicher Weise bestimmte OH'-Konzentration finden sich an der Spitze der Tabelle. Es wurde in 300 ccm fassende Glasflaschen (mit Stöpseln) gearbeitet und die zu analysierende Flüssigkeitsmenge mit einer grofsen, rasch auslaufenden Pipette (meist 20 ccm) zu einer sauren JK-Lösung gegeben; das ausgeschiedene Jod wurde mit sehr verdünntem (0.01) Thiosulfat titriert; die Konzentration wird in den Tabellen in Mol. pro Liter angeführt.

Es sind nicht alle Versuche angeführt, sondern nur zwei typische ausführlich; für die anderen sind blofs die Anfangskonzentrationen und die Konstante gegeben. Wo OH'-Ion im Überschufs war, erwiesen sich die Versuchsergebnisse als reproduzierbar.

Es zeigte sich, dafs der Vorgang nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(ClO_2)}{dt} = {}_3k(ClO_2)^2(OH')$$

verlief; wurde OH' konstant im Überschufs gehalten, so gilt $\frac{dx}{dt} = {}_2k(A-x)^2$, wo A die Anfangskonzentration des ClO_2 und ${}_2k = {}_3k(B-x)$, wo B die Anfangskonzentration des OH' bedeutet.

[1] Es wurden sowohl reine CO_2-haltige Lösungen, wie die nach der Methode von Reychler hergestellten Cl_2-haltigen verwendet.

Die integrierte Gleichung ist:

$$_2k = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{(x_2 - x_1)}{(A - x_1)(A - x_2)}$$

wo die Indizes 1 und 2 auf je zwei aufeinander folgende Beobachtungen weisen, die miteinander kombiniert werden. Um zu zeigen, dafs die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} 2.3 = {}_1k(A - x), \text{ integriert } {}_1k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{A - x_1}{A - x_2}$$

nicht gilt, sind die $_1k$-Werte mit angegeben.

Tabelle 8.

(Versuch 2, Tabelle 10) $A = 0.00360$ Mol. $B = 0.0596$ „

t	$(A-x)\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10^3$	$_2k$	$_3k = \frac{_2k}{B-x}$
0	(3.60)			
1	3.10			
6	2.43	21.0	17.8	305
12	1.91	17.5	18.6	321
20	1.47	14.1	19.1	333
36	0.96	11.5	22.6	396
50	0.73	8.3	23.0	405
80	0.43	7.6	32.2	589

Für die erste Hälfte der Reaktion $_2k = 18.5$ $_3k = 320$.

Tabelle 9.

(Versuch 7, Tabelle 11) $A = 0.00304$ Mol. (R) $B = 0.0610$ „

t	$(A-x)\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10^3$	$_2k$	$_3k = \frac{_2k}{B-x}$
0	(3.04)			
1	2.52			
5	2.14	17.7	17.6	293
10	1.80	15.2	17.7	296
15	1.56	12.3	17.45	292
25	1.187	11.8	18.45	311
52	0.692	8.7	20.5	350
100	0.367	5.7	23.6	404

Für die erste Hälfte der Reaktion ist $_2k = 17.8$, $_3k = 295$.

Es ist klar, daſs die Reaktion in erster Annäherung von der zweiten Ordnung in bezug auf Chlordioxyd ist. Der Gang des $_2k$ wird erheblich, erst nachdem sich 70 bis 80 % des Chlordioxyds umgewandelt haben, $_1k$ dagegen zeigt einen Gang von Anfang an.

Folgende Tabellen geben die Werte der „Konstanten“. $_1k \times 10^3$, $_2k$ und ihren Gang für verschiedene Versuchsreihen. Werte nach einer Umwandlung von 80 % sind nicht berücksichtigt. Die Mittelwerte von $_2k$ und $_3k$ (in den letzten zwei Spalten) sind für die erste Hälfte der Reaktion berechnet. Die folgenden Tabellen lassen ferner noch den Einfluſs von Chlor-, Chlorion-, Chlorationzusätzen und der Temperatur erkennen.

Tabelle 10.

Versuche mit reinen Chlordioxydlösungen.

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$_1k \cdot 10^3$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	Mittelwerte $_3k$
1	1.70	20.1	35—24	76 (steigt)	76	380
2	3.60	59.8	21—8	18—23	18.5	320
3	1.86	38.0	8—4	12—16	14	370
4	5.50	17.0	24—3	4.9—3.8	4.8	310

Tabelle 11.

Versuche mit chlorhaltigen Lösungen (R).

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$_1k \cdot 10^3$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	Mittelwerte $_3k$
5	2.80	202	42—22	63—83	63	310
6	1.87	62		19—23	21	340
7	3.04	61	17—6	17.6—22	17.6	290
8	3.20	60	17—6	16—18	17	285
9	2.55	36	10—5	10—12	10.4	290
10	2.50	18	5—2	5.6	5.6	330
						310

Tabelle 12.

Einfluſs von Chlor; zugegebenes Chlor 0.00006 norm.

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$_1k \cdot 10$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	Mittelwerte $_3k$	Vergleiche
11	3.46	60	21—7	17—23	18.8	320	Nr. 2
12	3.02 (R)	60	16—5	17—20	17.5	300	„ 7

Tabelle 13.

Einfluſs von Cl' und ClO_3'.

Versuch 13. NaCl 1.0 Mol.
„ 14. $NaClO_3$ 0.5 „

Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$_1k \cdot 10_3$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	Mittelwerte $_3k$	Vergleiche
13	3.30 (R)	60.0	19—7	20—25	21	360	Nr. 7
14	3.10 (R)	58.6	21—9	25—33	26	450 (Titration nicht mehr sehr genau)	

Tabelle 14.

Einfluſs der Temperatur.

	Temperatur = 19°.				Mittelwerte	
Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10$	${}_2k$	${}_2k$	${}_3k$
15	3.12 (R)	60.6	48—18	51—60	54	920
16	3.13 (R)	58.6	46—22	52—80	56.0	980

Berechneter Temperaturkoeffizient $\frac{{}_3k_{T+10}}{{}_3k_T}$ = (ungefähr) 1.81.

Es folgt aus diesen Resultaten, daſs die Geschwindigkeit der Reaktion in Anwesenheit überschüssigen Alkalis streng proportional der ersten Potenz der OH′-Konzentration und annähernd proportional der zweiten Potenz der ClO_2-Konzentration ist. Die Anwesenheit kleiner Hypochloritmengen hat keinen Einfluſs auf den Verlauf der Reaktion. Da die sehr konzentrierten Cl′- und ClO_3'-Lösungen nur eine kleine beschleunigende Wirkung zeigen, können diese Ionen in verdünnter Lösung nur einen verschwindend kleinen Einfluſs haben. Der Temperaturkoeffizient für 10° ist etwas gröſser als 1.8.

Die Zunahme der Konstanten ${}_2k$ und ${}_3k$ während eines Versuches, und besonders die starke Zunahme in den letzten Messungen bedeutet, daſs in einer sehr verdünnten ClO_2-Lösung die Reaktion eine gröſsere Geschwindigkeit hat, als der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = {}_3K(A-x)^2(B-x) \text{ entspricht.}$$

In der Tat zeigen die Resultate, daſs die Konstanten $({}_3k)$ in den verschiedenen Versuchen zunehmen, je stärker die Anfangskonzentrationen (A) abnehmen. Es wurde versucht, diesen Einfluſs zu verfolgen und zu dem Zweck Versuche mit kleinen annähernd äquivalenten Mengen von ClO_2 und OH′ angestellt; hier muſste die Reaktionsordnung niedriger als 3 und die Konstante höher als 300 gefunden werden. Dies war der Fall (zwei Versuche ergaben etwa 600), aber die Versuche lieſsen sich so schlecht reproduzieren, daſs auf sie nicht näher eingegangen werden soll.

Schlieſslich mag kurz der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktion besprochen werden; primär dürfte wohl der Vorgang $2ClO_2 + OH' = ClO_3' + HClO_2$ statthaben, an den sich die rasche Folgereaktion $HClO_2 + OH' = ClO_2' + H_2O$ anschlieſst; die Bruttogleichung ist dann:

$$2ClO_2 + 2OH' = ClO_3' + ClO_2' + H_2O.$$

Die Mitwirkung des OH′ ist kein Beweis gegen, aber auch kein Beweis für die Existenz des hydrolytischen Gleichgewichtes:

$$2\,ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3.$$

§ IV. Die Zersetzung einer sauren Chlorat-Chloritlösung.

1. Gründe für die Existenz des Gleichgewichtes $2\,ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2$.

Die Zersetzung einer angesäuerten Chlorat-Chloritlösung wurde untersucht, um einen positiven Beweis für die Existenz des Gleichgewichtes:

$$2\,ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2$$

zu erbringen.

Bis jetzt ist dies Gleichgewicht aus folgenden Gründen als etwas Selbstverständliches betrachtet worden:

a) Gleiche Mengen von Chlorit und Chlorat entstehen in der Reaktion zwischen ClO_2 und OH′-Ion und beim Ansäuern einer Chlorat-Chloritlösung wird die Flüssigkeit gelb: ein Zeichen, dafs ClO_2 jedenfalls vorhanden ist.

b) Die Analogie mit Stickstoffperoxyd.[1]

Zu diesen können als Resultate meiner Untersuchungen folgende hinzugefügt werden.

c) Die Geschwindigkeit der Bildung von ClO_2 in einer sauren Chlorit-Chloratlösung wird durch Zusatz von Kaliumchlorat oder von Schwefelsäure beschleunigt und ist gröfser in einer konzentrierten Chloritlösung, als in einer verdünnten. Auf Grund der Untersuchung des Verlaufes der Reaktion zwischen ClO_2 und OH′ (§ III) ist folgende kinetische Gleichung zu erwarten:

$$\frac{d(ClO_2)}{dt} = K(ClO_3')(ClO_2')(H'),$$

mit der der obenerwähnte Einfluſs von ClO_3', H' und ClO_2' qualitativ übereinstimmt.

d) Der anderen Ortes[2] besprochene Umstand, dafs ClO_2 sich dem Cl_2 auffallend analog verhält.

[1] Siehe *Gilberts Ann.* **52** (1816), 197. Nachschrift.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

Es mag noch erwähnt werden, dafs Oechsli[1] zur Erklärung der Bildung von ClO_2 aus ClO_3H und konzentrierter Schwefelsäure eine primäre Bildung von chloriger Säure mit der Folgereaktion:

$$ClO_3H + ClO_2H = 2ClO_2 + H_2O$$

angenommen hat.

2. Gegengründe.

Das nähere Eingehen auf diese Beweisgründe und die Untersuchung der Zersetzung von Chlorit-Chloratlösungen lehrten aber, dafs, mit der möglichen Ausnahme (*c*), keiner dieser Beweisgründe Stich hält.

Es finden andere Reaktionen statt, nicht blofs ClO_2-Bildung. Chlor findet sich stets als Reaktionsprodukt, und die Chlorsäurekonzentration nimmt immer zu, anstatt ab. Mit anderen Worten scheint sich in einer wässerigen Lösung nur die chlorige Säure zu zersetzen, und die Entstehung von ClO_2 (a) ist deshalb kein Beweis, dafs eine Reaktion zwischen Chlorsäure und chloriger Säure stattfindet.

Geht sie überhaupt vor sich, so kann sie nur eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzen, da in einer verdünnten Chlorigsäurelösung in Anwesenheit von Chlorsäure, praktisch kein ClO_2 in einer Stunde entstand. Die geringe Geschwindigkeit läfst sich nicht daraus erklären, dafs man in der Nähe des Gleichgewichtes sich befindet, denn allmählich wurden trotzdem grofse Mengen von ClO_2 gebildet. Was Punkt (b) betrifft, so zeigt schon die Molekulargewichtsbestimmung, dafs man die Analogie mit N_2O_4 nicht sehr weit treiben darf. Die zweifellos bestehende Analogie mit Cl_2 hält hier auch nicht Stich: denn gerade das für Cl_2 so charakteristische hydrolytische Gleichgewicht:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$$

spielt bei ClO_2 in der analogen Form:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

nicht die gleiche Rolle.

Positive Gründe gegen seine Existenz fanden sich nicht vor, wohl aber müssen die betreffenden Reaktionen im Vergleich zu anderen vorkommenden sehr langsam verlaufen.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 807.

3. Reaktionen zwischen $HClO_3$ und $HClO_2$.

Es wurde schon erwähnt, dafs in Lösungen von $HClO_3$ und $HClO_2$ beim Ansäuern mit H_2SO_4 ClO_2-Bildung langsam erfolgt und durch Cl', ClO', ClO_3', $H^{\cdot}$ und wahrscheinlich ClO_2' und ferner durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Wie kompliziert die Zersetzung ist, ersieht man aus der ebenfalls schon genannten Tatsache, dafs der Oxydationswert JK gegenüber ständig abnimmt, so dafs eine ClO_3H-Bildung angenommen werden mufs, und dafs gleichzeitig Cl_2 und Cl' auftreten.

Der Zweck der nachfolgenden Versuche war, die verschiedenen Reaktionsprodukte ihrer Menge nach festzustellen, um daraus auf die wahrscheinlich stattfindenden Reaktionen schliefsen zu können.

Es wurden 10 ccm einer 0.082 mol. ClO_2'-Lösung, die die gleiche Chloratmenge enthielt und 0.024 n. bezüglich des OH' war, mit 10 ccm H_2O bezw. $NaClO_3$, bezw. NaCl-Lösung und dann mit einer bekannten Menge (meistens 1 ccm) einer doppeltnormalen H_2SO_4-Lösung vermischt. Die Lösungen wurden hierdurch sauer und der Säureüberschufs findet sich in der zweiten Spalte der Tabellen.

Da es notwendig war, die Gesamtmenge der entstehenden Reaktionsprodukte kennen zu lernen, wurden zur Analyse alle Gase (ClO_2 und Cl_2) aus den Lösungen durch einen ziemlich raschen Luftstrom entfernt und ohne Verlust in eine neutrale KJ-Lösung geleitet (vergl. § I). Das Verhältnis der Jodtitrationen gibt wie immer die relative Menge $^1/_2Cl_2$ auf ClO_2 (Spalte 9 der Tabellen) und daraus folgt die ClO_2H-Menge, die unter Bildung dieser beiden Gase sich zersetzt hat (dies ist „Jodtitration", Spalte 6). Die unzersetzt gebliebene $HClO_2$-Menge wurde durch eine Jodtitration der entgasten Lösung festgestellt (Spalte 4) und aus diesen und dem ursprünglichen Oxydationswert folgt die $HClO_3$-Menge (Spalte 5). Alle Resultate sind in ccm 0.1 norm. Thiosulfatlösung ausgedrückt, deren Summe (Spalte 4, 5 und 6) den ursprünglichen Oxydationswert ergeben mufs, nämlich 32.8 ccm Thiosulfat.

(S. Tabelle 15, S. 241.)

Die quantitativen Versuche bestätigen zunächst das qualitative Ergebnis bezüglich der Entstehung von ClO_2, Cl_2, $HClO_3$ und Cl'.

Alle Reaktionen, die man zur Erklärung der Cl_2-Bildung heranziehen kann, liefern zu viel Cl_2: da es ausgeschlossen erscheint, dafs Cl_2 in einer Folgereaktion verschwindet (die Reaktion mit ClO_2

Tabelle 15.

Die Zersetzung einer $HClO_2$ – $HClO_3$-Lösung im Dunkeln.

Oxydationswert des ClO_2' = 32.8 ccm n/10 Thiosulfat.

1 Versuchs-Nr.	2 Säurekonz. am Anfang (etwa)	3 Zeit in Minut.	4 Unzers. chlorig. Säure	5 Gebild. Chlors. (ber.)	6 Jodtitration	7 Jodtitration neutr.	8 Verhältnis	9 Cl-Gehalt auf 100 ClO_2
1	0.04 n.	30	20.4	4.2	8.20	1.92	4.27	16 %
2	0.08	60	10.9	8.1	13.75	3.10	4.43	11
3	0.08	70	20.0	4.8	7.86	1.81	4.34	13.5
4	0.08	150	14.3	6.7	11.75	2.70	4.35	13.5
								etwa 13.5
			$NaClO_3$-Konzentration, 2.4 Mol. in der Lösung.					
5	0.09	60	11.5	7.3	13.95	3.10	4.50	9
6	0.40	90	0.0	4.4	28.35	6.75	4.20	19
								etwa 14
			NaCl-Konzentration, 2.4 Mol. in der Lösung.					
7	0.09	—	—	—	10.95	2.47	4.43	11
8	0.09	60	0.1	2.1	30.60	6.82	4.49	9
9	0.18	45	0.4	2.5	29.50	6.40	4.61	6
								etwa 9

ist zu langsam), bleibt nur übrig anzunehmen, dafs neben den chlorliefernden Reaktionen noch solche verlaufen, die nur ClO_2 geben. Zur Erklärung genügt also der Vorgang:

$$(1) \qquad 4ClO_2H = 3ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + 2H_2O$$

nicht, da er etwa 33 % Cl_2 entstehen läfst, statt der 6—16 %, die beobachtet wurden. Es könnte schliefslich jede chlorliefernde Reaktion als Nebenreaktion stattfinden und zwar in um so geringerem Betrage, je mehr Chlor sie liefert, so dafs als einzige Forderung bestehen bleibt, dafs jedenfalls eine Hauptzersetzung ClO_2 entstehen läfst, dafs also auch die Reaktion:[1]

$$(2) \qquad H^{\cdot} + ClO_3' + HClO_2 = 2ClO_2 + H_2O$$

von statten geht. Die Chloratbildung wird verständlich bei Annahme einer Reaktion:

$$3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl.$$

[1] Möglicherweise spielt noch die Reaktion:

$$5ClO_2H = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O$$

hierbei eine Rolle.

Was die beschleunigenden Einflüsse verschiedener Stoffe betrifft, so wird die Wirkung von ClO_3', ClO_2' und $H^·$ durch Gleichung 2 einleuchtend. Nicht zu erklären auf Grund der bisher bekannten Tatsachen ist die Beschleunigung der ClO_2-Bildung durch Cl'.

Weitere Aufklärung darf man nach diesen Vorversuchen von einer Untersuchung der Zersetzung reiner ClO_2H-Lösungen erhoffen, vor allem, wenn man die Reaktionen von reinem $KClO_2$ verfolgt; auch die Untersuchung der Reaktion zwischen $HClO_3$ und Oxalsäure bezw. Schwefelsäure dürfte weiter führen.

§ V. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure.

1. Versuche Schacherls.

Bekanntlich entsteht in der Reaktion zwischen Chlorsäure und verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor. Schacherl[1] liefs Schwefelsäure auf Kaliumchlorat und Natrium- resp. Kaliumchlorid, einwirken und fand, als er die Chlormetallmenge verminderte, dafs der Chlordioxydgehalt des Gases sich allmählich vermehrte und dem Grenzfall von 2 Vol. ClO_2 : 1 Vol. Cl_2 sich näherte.

Tabelle 16.

Salzgemisch.	Volumverhältnis $ClO_2 : Cl_2$.
1 Mol. $KClO_3$: 5 Mol. NaCl	2 : 2.04
1 Mol. $KClO_3$: 1 Mol. NaCl	2 : 1.99
2 Mol. $KClO_3$: 1 Mol. NaCl	2 : 1.42
4 Mol. $KClO_3$: 1 Mol. NaCl	2 : 1.20

Er hat den Schluſs gezogen, dafs die Grenzreaktion in sehr verdünnter Chloridlösung folgende sein würde:

$$2HClO_3 + 2HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Die entgegengesetzte Reaktion zwischen Chlor und Chlordioxyd ist oben (§ III, 7) beschrieben worden, so dafs die Möglichkeit eines Gleichgewichtes vorzuliegen schien.

2. Eigene Versuche.

Um diese Frage näher zu prüfen, habe ich zunächst zur Ergänzung die Ergebnisse Schacherls durch folgende Versuche bestätigt.

[1] Schacherl, *Lieb. Ann.* **182** (1876), 193.

Bekannte Mengen von NaCl, $NaClO_3$ und H_2SO_4-Lösungen wurden zusammengebracht und die langsam entstehenden Gase — Cl_2 und ClO_2 — mittels eines regelmäfsigen Luftstromes in eine neutrale Jodkaliumlösung eingeleitet. Aus dem Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen (in saurer und in neutraler Lösung) kann man ja den Chlorgehalt des Gases annähernd berechnen, (vergl. § I). Für ein Gas, welches gleiche Verbindungsgewichte von Chlor und ClO_2 enthält, müfste das Verhältnis der beiden Jodtitrationen etwa 2.9 betragen.

Um ein Gasgemisch zu erhalten, in dem Chlor und ClO_2 im selben Verhältnis vorhanden waren, in dem sie entstehen, um also Unterschiede in der Entweichungsgeschwindigkeit zu vermeiden, wurde der Gasstrom einige Zeit gehen gelassen, eher er in die JK-Lösung eingeleitet wurde und dann immer mehrere Messungen ohne Zwischenpausen ausgeführt.

Die Resultate einiger Messungen sind in den folgenden zwei Tabellen gegeben. Die „Jodtitration" ist wie immer die gesamte Titration in saurer Lösung. Die Versuche in Tabelle 17 bei 20° bezw. (50° und 40°) wurden zu verschiedenen Zeiten angestellt.

Tabelle 17.

Chlornatrium	0.2 Mol. — Zum Schluſs 0.076 Mol.
$NaClO_3$	2.0 „
Schwefelsäure	4.0 normal
Volum	40 ccm

Temperatur in °	20	20	50	45	40	50	50	50
Zeit in Minuten	210	45	20	60	30	—	—	30
„Jodtitration" ccm n/10 Thios.	30.8	6.3	17.5	—	18.7	10.6	8.85	12.05
Verhältnis der zwei Jodtitration	2.75	2.74	2.67	2.87	2.96	2.38	2.55	2.54

Tabelle 18.

NaCl	0.1 Mol.
$NaClO_3$	3.0 „
Schwefelsäure	4.0 norm.

Temperatur in °	20	40	30
Zeit in Minuten	30	—	—
Jodtitration	3.80	54.1	12.8
Verhältnis der zwei Jodtitrationen	2.74	2.65	2.85

Es folgt hieraus, dafs die „Jodtitration" etwa 2.7—2.8 mal gröfser ist, als die Jodtitration in neutraler Lösung, d. h. es entsteht 1 Teil

ClO_2 auf etwa 1.1 und 1.2 Teile Chlor ($^1/_2Cl_2$) (Volumverhältnisse 2 : 1.1—2 : 1.2).

Der Chlorgehalt des Gases nimmt zu mit zunehmender Temperatur (vergl. SCHACHERL l. c.).

In einem anderen Versuch wurden nicht die Menge der Entstehungsprodukte, sondern die Abnahme der Konzentration der Ausgangsstoffe (Cl′- und H′-Ionenkonzentration), bestimmt mit folgendem Ergebnis:

Tabelle 19.

Versuchsdauer	18 Stunden
$NaClO_3$-Konzentration	2.5 Mol.

	vorher	nachher
Säurekonzentration	3.51	3.10 norm.
Chlorionkonzentration	0.497	0.280 Mol.

Das Verhältnis zwischen den Mengen von $HClO_3$ und HCl, welche reagiert haben, ist

$$1.12, \text{ woraus } \frac{ClO_2}{Cl} = 1 : 1.18$$

Volumverhältnis 2 : 1.18

welches mit obigen Resultaten gut übereinstimmt. Die Übereinstimmung dieser Versuche mit denen von SCHACHERL ist ein Beweis für die Anwendbarkeit der gebrauchten Titrationsmethoden.

3. Kinetische Betrachtungen.

Es ist in der Gleichung SCHACHERLS $1\,ClO_2$ auf $^1/_2Cl_2$ (nicht $2\,ClO_2$ auf $1\,Cl_2$) geschrieben worden, um den Zusammenhang mit einigen Ergebnissen kinetischer Untersuchung zu gewinnen.

Eigene Versuche[1] führten zum Resultat, dafs die Zersetzung der Chlorsäure in Cl′-Ionlösung bei Gegenwart von J′ nach der Gleichung:

[1] BRAY, *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 112.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einen Druckfehler auf S. 112 zu korrigieren, wodurch die Ableitung der Werte der Konstante (k_b) unklar wird. k_b ist aus der Gleichung $R = 0.097 + 0.009$ n. (S. 107 u. Tabelle 34) abgeleitet worden; es ist $\frac{dR}{dD} = 100\ A \cdot C^2 \cdot k_b = 0.009$, woraus sich $k_b = 18 \times 10^{-8}$ ergibt. In einem anderen Versuch wurde $k_b = 15 \times 10^{-8}$ gefunden.

$$\frac{-d(ClO_3')}{dt} = {}_4k(ClO_3')(Cl')(H')^2 \quad \text{verläuft, wo}$$

$${}_4k = \text{etwa } 18.10^{-5} \text{ bei } 30^0 \text{ ist.}^1$$

Hierdurch ist die linke Seite einer Reaktionsgleichung der Form: $ClO_3' + Cl' + 2H'$ gegeben, was in voller Übereinstimmung mit der Schacherlschen Reaktion, in verdünnter Cl'-Ionlösung

$$ClO_3' + Cl' + 2H' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

steht, wenn man sie, wie es oben geschehen, mit halben Koeffizienten schreibt. Ob tatsächlich die rechts stehenden Stoffe die primären Produkte der Umsetzung sind, ist fraglich; vermutlich geht zuerst die Reaktion:

$$ClO_3' + Cl' + 2H' = HClO_2 + HClO \text{ vor sich.}$$

Nach eigenen Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, dafs der Vorgang

$$HClO_2 + HClO = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

sehr rasch verläuft, so dafs die Möglichkeit für die ebengenannte Zwischenreaktion gegeben ist. Als Stütze für sie kann man nur anführen, dafs keine Reaktionen mit Sicherheit bekannt sind, in denen ClO_3H direkt zu ClO_2 reduziert, Cl' direkt zu ${}^1/_2Cl_2$ oxydiert wird, wohl aber solche, in denen ClO_3H primär zu ClO_2H reduziert,[2] und Cl' primär zu ClO' oxydiert wird.[3]

Es mufs noch hierzu bemerkt werden, dafs in der kinetisch untersuchten Reaktion (bei Anwesenheit von J'-Ion und grofser Cl'-Konzentration, im Gegensatz zu den verdünnten Cl'-Ionlösungen Schacherls), diese möglichen Primärstoffe ClO_2H und ClOH (bezw. ClO_2 und Cl_2) rasch mit Jodion reagieren, so dafs deren Umsetzung als Folgereaktionen angenommen werden dürfen.

Für molare Salzsäure und molare $KClO_3$-Lösung ergab sich die Geschwindigkeit der tetramolekularen Reaktion bei Anwesenheit von J' zu $\frac{-d(ClO_3')}{dt} = 18.10^{-5}$ bei 30^0.

[1] ${}_4k = 1000\, k_b = 18.10^{-5}$.

[2] Vergl. § VI.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

Zur Berechnung der Geschwindigkeit der Schacherlschen Reaktion können die Versuche in Tabelle 17 benutzt werden; diese sind als Geschwindigkeitsversuche wenig genau, erlauben aber einen Schluſs auf die Gröſsenordnung. Unter der Annahme, daſs der Vorgang tetramolekular ist, ergibt sich für eine molare HCl- und $KClO_3$-Lösung:

$$\frac{-d(ClO_3')}{dt} = \text{etwa } 1 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 20^0 \text{ und}$$

$$10 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 50^0, \text{ woraus sich}$$

$$\text{etwa } 2 \cdot 10^{-5} \text{ für } 30^0 \text{ berechnet.}$$

Wie man sieht, sind beide Geschwindigkeiten von gleicher Gröſsenordnung.

4. Reaktion zwischen Chlorsäure und konzentrierter Salzsäure.

Der Umstand, daſs der ClO_2-Gehalt, sowohl bei steigender Temperatur, wie bei steigender Cl'-Ionkonzentration abnimmt, machte es notwendig, die Reaktion zwischen Chlorsäure und konzentrierter Salzsäure besonders zu betrachten.

Sie soll quantitativ nach dem Schema

$$HClO_3 + 5Cl_2 = 3Cl_2 + 3H_2O$$

erfolgen, wie schon oft angenommen worden ist. Da ich keine Angabe darüber fand, ob tatsächlich kein ClO_2 entsteht, habe ich folgende Versuche angestellt.

Einige Lösungen wurden in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln bei 60° erwärmt; nach Verdünnung wurde das entstandene Gas mittels eines Sauerstoffstromes in neutrale KJ-Lösung eingeleitet. (Vergl. § I.)

Für eine Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure normal, in bezug auf Chlornatrium, Natriumchlorat molar war, wurde das oft genannte Verhältnis der zwei Jodtitrationen zu 0.001 gefunden; das bedeutet 1 Teil ClO_2 auf etwa 4000 Verbindungsgewichte Chlor (oder 2000 Volumina). Andere Lösungen gaben ähnliche Resultate. Die Lösungen bei 60° war farblos. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurden sie gelb und die Analysen ergaben die Anwesenheit von ClO_2, welches bei 60° wieder verschwand.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist kürzlich von Sand[1] gemessen worden; er gelangte zur kinetischen Gleichung:

$$\frac{1}{3}\frac{d(Cl_2)}{dt} = \frac{-d(ClO_3')}{dt} = {}_5k\,(ClO_3')(Cl')^2(H')^2.$$

§ VI. Schlufserörterung.

Obwohl auf Grund von IV u. V eine definitive Antwort auf die Frage nach der primären Reduktion der Oxyhalogensäuren vom Typus HXO_3 noch nicht gegeben werden kann, mögen die bisher gewonnenen Resultate hier zusammengestellt werden.

Für einige Reaktionen vom Typus $HXO_3 + HY$ gilt die folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{-d(XO_3')}{dt} = {}_4k\,(XO_3')(Y')(H')^2$$

nämlich für die Reaktionen $HBrO_3 + HJ$;[2] $HBrO_3 + HBr$;[3] $HClO_3 + HJ$[4] und $HClO_3 + HCl$[4] (die letzteren beiden nebeneinander).

Die Theorie, dafs die HXO_3-Säure zu HXO_2 reduziert wird und dafs HY zu der HYO-Stufe oxydiert wird, wurde von Noyes vorgeschlagen und von den anderen Forschern angenommen. Man kann die folgende primäre Gleichung aufstellen:

$$XO_3' + Y' + 2H'$$

oder

$$HXO_3 + HY = HXO_2 + HYO.$$

Diese etwas willkürliche Annahme wird durch folgende Resultate unterstützt:

a) Wie in einer anderen Abhandlung[5] ausgeführt wurde, ist

[1] Sand, *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 465.

Es sind indes eine Reihe berechtigter Zweifel an der Richtigkeit der Sandschen Auffassung aufgestiegen (Ordnung bezüglich ClO_3' u. a.), die nur durch den Versuch geklärt werden können. Deshalb sollen seine Ergebnisse im Vergleich zu den meinen bezw. denen Schacherls vorerst noch nicht erörtert werden. Siehe aber den Schlufs dieser Abhandlung.

[2] Noyes, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 118 und **19** (1896), 599; vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 467.

[3] Judson u. Walker, *Journ. Chem. Soc.* **73** (1898), 410, Trans.

[4] Bray, *Journ. phys. Chem.* **7** (1903), 92.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

eine primäre Oxydation von Y′ zu der HYO-Stufe in vielen anderen Reaktionen äufserst wahrscheinlich;

b) eine primäre Reduktion von Chlorsäure zu chloriger Säure ist die einfachste Erklärung für die von Noyes und Wason[1] untersuchte trimolekulare Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$, ClO_3' und $H^{\cdot}$-Ionen.

Die Verfasser hielten eine solche Reaktion für wahrscheinlich, sagten aber, da sie keinen einfachen Mechanismus gefunden hätten, „dafs die Reaktion wenigstens anscheinend eine Ausnahme von van't Hoffs Grundsatz bildet“.[2] Wenn man aber annimmt, dafs in dieser Reaktion $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht direkt zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, sondern wie in vielen anderen Reaktionen[3] zu einem „Peroxyd“ oxydiert wird, dann bekommt man folgende einfache primäre Gleichung:

$$Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + H^{\cdot}$$

oder

$$Fe^{\cdot\cdot} + HClO_3 = FeO^{\cdot\cdot} + HClO_2$$

und die „momentan verlaufenden“ Folgereaktionen.

(a) $$Fe^{\cdot\cdot} + FeO^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O$$

(b)[4] $$4Fe^{\cdot\cdot} + HClO_2 + 3H^{\cdot} = 4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 2H_2O,$$

welche zusammen die Bruttogleichung:

$$6Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + 6H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 3H_2O$$

ergeben.

Die Folgereaktion (a) ist schon öfters angenommen worden; die Reaktion (b) erwies sich als eine momentan verlaufende. Folglich ist die primäre Gleichung eine mögliche und auch eine wahrscheinliche Erklärung der kinetischen Resultate. Die Annahme einer primären Reduktion zu ClO_2 ist nicht möglich.

c) Nach Luther und Schilow (l. c.) sind, wie öfters erwähnt, die bei der Reduktion von Bromsäure beobachteten „Koppelungs-

---

[1] Noyes u. Wason, *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 210.

[2] Ostwald, Lehrbuch II, 2, S. 243, erörtert die Möglichkeit einer Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + HClO_3'$, hält aber die Annahme einer solchen hypothetischen Oxychlorsäure für sehr willkürlich.

[3] Manchot u. Zimmermann, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105. — Luther und Schilow, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 777. — Schilow, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 641.

[4] Eventuell kann Gleichung (b) wieder zerlegt werden.

erscheinungen“ quantitativ durch die Annahme einer primären $HBrO_2$-Bildung erklärt, während die Annahme einer BrO_2-Bildung nicht zum Ziel führt. Und bezüglich der Chlorsäure haben qualitative Versuche der ebengenannten Autoren und anderen es jedenfalls wahrscheinlich gemacht, dafs chlorige Säure als Zwischenstufe bei den entsprechenden Koppelungserscheinungen eine Rolle spielt.

Jedenfalls erscheint es vorläufig als das wahrscheinlichste bei der Reduktion von Brom- und Chlorsäure, bromige Säure, bezw. chlorige Säure als primäre Zwischenstufe in vielen Reaktionen anzunehmen.

Die Existenz des Gleichgewichtes:

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O$$

weist jedenfalls darauf hin, dafs die Annahme der tetramolekularen Reaktion

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} = ClO_2H + ClOH = ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O$$

als reeller, primärer Reaktion bei kleiner Cl′-Ionkonzentration und bei Gegenwart von J′-Ion durchaus wahrscheinlich ist. Wie allerdings der Übergang von dieser tetramolekularen Reaktion zu der „pentamolekularen“ Reaktion Sands (bei grofser Cl′-Ionkonzentration) zu denken ist, läfst sich, wie schon in § V erwähnt wurde, vorerst nicht entscheiden. An der gleichen Stelle ist auch bemerkt worden, dafs ernstliche Zweifel an den pentamolekularen Verlauf dieser Reaktion aufgestiegen sind; denn eine Durchrechnung der Sandschen Zahlen ergab, worauf mich Prof. Luther aufmerksam machte, mit ziemlicher Sicherheit einen tetramolekularen Verlauf nach der sehr eigentümlichen Gleichung:

$$\frac{1}{3}\frac{d(Cl_2)}{dt} = -\frac{d(ClO_3')}{dt} = {}_4k(Cl_2')^2 \cdot (H^{\cdot})^2.$$

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung von ClO_2 unter verschiedenen Umständen und seine Reaktion mit OH' wurde untersucht und erörtert.

2. Es wurde gezeigt, dafs das oft angenommene hydrolytische Gleichgewicht:

$$2ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HClO_2$$

nicht die vermutete Bedeutung besitzt.

3. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daſs die Reduktion der ClO_3H mit primärer Bildung der Chloritstufe erfolgt. Jedenfalls existiert bei kleiner Cl′-Konzentration das Gleichgewicht:

$$2H^{\cdot} + ClO_3' + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O.$$

Diese Arbeit wurde im phys.-chem. Institut zu Leipzig unter der Leitung von Prof. R. Luther ausgeführt.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1905.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Abhandlung IV.

Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion.

1. Einleitung.

In einer frühern Abhandlung wurde gezeigt, dass die Reaktion zwischen ClO_2 und J' in einer sauren Lösung quantitativ nach folgender Gleichung stattfindet:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O. \qquad (1)$$

In einer verdünnten J'-Lösung verlief die Reaktion (in den letzten Stadien) nicht momentan (Abhandlung III, § III). Auch wurde erwähnt, dass Chlordioxyd mit einer neutralen Jodkaliumlösung momentan unter Jodausscheidung reagiert, und dass diese Jodmenge („Jodtitration in neutraler Lösung") viel kleiner ist als das gesamte Jod („Jodtitration").

Es wurden eingehende Versuche gemacht, um die einzelnen in Frage kommenden Reaktionen voneinander zu trennen. Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

1. In neutralen und nahezu neutralen Lösungen (Bicarbonatkohlensäure) findet quantitativ die Reaktion statt:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J.$$

2. Wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration grösser ist (Spuren von starken Säuren oder Natriumacetat + Essigsäure), wird die Folgereaktion:

$$3\,ClO_2' + 2J' = 2JO_3' + 3\,Cl'$$

so rasch, dass im allgemeinen nur die Bruttoreaktion:

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3J + 3\,Cl'$$

beobachtet wird.

3. Bei noch grössern $H^{\cdot}$-Konzentrationen (resp. bei nachträglichem Ansäuern) verläuft auch die zweite Folgereaktion:

$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 6J + 3H_2O$$

sehr rasch, so dass unter diesen Umständen nur der Bruttovorgang:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$$

zur Geltung kommt.

Da die Zerlegung aller dieser Bruttoreaktionen in Teilvorgänge durch zahlreiche Nebenreaktionen erschwert ist, so kann die eingehende Besprechung der Versuche auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt gerechtfertigt erscheinen, insofern als sie einen Beitrag zur Methodik derartiger Untersuchungen bringt.

Die erwähnten drei Teilvorgänge lassen sich ihrerseits noch weiter in einfachere Vorgänge zerlegen.

Die Besprechung des mutmasslichen „Mechanismus“ aller dieser Reaktionen ist Seite 95 gegeben.

Experimenteller Teil.

Um zu ermitteln, welche Reaktion beim Vermengen einer „neutralen“ ClO_2-Lösung mit einer neutralen oder sehr schwach sauren Jodkaliumlösung stattfindet, wurden (*a*) die Jodmenge, welche durch eine bekannte Menge Chlordioxyd in Freiheit gesetzt wird, (*b*) die Jodionmenge, welche mit einer bekannten ClO_2-Menge reagiert, bestimmt. Es sei gleich hier bemerkt, dass die „neutralen“ ClO_2-Lösungen stets geringe Mengen HCl und $HClO_3$ enthielten, also in Wirklichkeit schwach sauer waren.

2. Die ausgeschiedene Jodmenge.

Einige vorläufige Titrationen mit Natriumthiosulfat zeigten, dass die „Jodtitration in neutraler Lösung“ annähernd ein Fünftel der „Jodtitration“ betrug. Der Endpunkt der ersten Titration war sehr scharf. Die Lösung hatte nach der Titration die gleichen Eigenschaften, wie eine Lösung, aus welcher das Jod durch Tetrachlorkohlenstoff entfernt worden ist. Sie war neutral gegen Lackmuspapier, und Jod wurde augenblicklich ausgeschieden, wenn Schwefelsäure zugefügt wurde, dagegen nur langsam beim Zusatz von Essigsäure. Die anwesende Kohlensäure bewirkte nur eine ausserordentlich langsame Jodausscheidung[1]).

Einige Versuche wurden ausgeführt, um sicherzustellen, dass die Anwendung von Thiosulfat als Titrierflüssigkeit zu Fehlern keine Veranlassung gab.

---

[1]) Eine Lösung, welche beim Titrieren in neutraler Lösung 3·55 ccm Thiosulfat gebraucht haben würde, gab nach zwei Tagen im Dunkeln eine Jodtitration = 7·40 ccm Thiosulfat. Die Differenz entsprechend 3·85 ccm war durch die Wirkung von Kohlensäure ausgeschieden worden.

Die Annahme, dass diese Reaktion nur auf der Gegenwart von CO_2 beruht wurde durch die Wiederholung dieses Versuchs mit den nach Reychler hergestellten Lösungen (siehe Abhandlung III, § III), welche kein CO_2 enthalten, wiederholt. Es konnte nach drei Monaten keine Folgereaktion nachgewiesen werden.

Es wurde nach Beendigung der ersten Titration („Jodtitration neutral") Schwefelsäure zur Lösung hinzugefügt und das in Freiheit gesetzte Jod bestimmt. Die Gesamtjodmenge von diesen zwei Titrationen wurde mit den Ergebnissen der „Jodtitration" verglichen.

Tabelle 1.

In jeder Titration wurden 2·62 ccm ClO_2-Lösung zur KJ-Lösung hinzugefügt.

	1.	2.	
Jodtitration neutral	3·55	3·55 ccm	$^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Nach Schwefelsäurezusatz	13·20	13·20 „	„ „
Gesamtjodmenge	16·75	16·75 „	„ „
Jodtitration	16·80	16·75 „	„ „

Da das Endresultat das gleiche ist, so ist zu schliessen, dass die in neutraler Lösung ausgeschiedene Jodmenge durch Titration mit Thiosulfat genau gemessen werden kann, und dass ferner die Gegenwart von Tetrathionat im zweiten Stadium der Reaktion keinen Einfluss auf die Totaltitration hat.

Wenn dagegen Thiosulfat während der Reaktion vorhanden ist, so können sehr beträchtliche Fehler verursacht werden, wie folgende Versuche zeigen. Die Lösungen waren die gleichen wie im vorhergehenden Versuch. Es wurde mehr Thiosulfat zugesetzt, als zur Partialtitration erforderlich war.

Tabelle 2.

	1.	2.	
Thiosulfatzusatz	3·6	10·0 ccm	$^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Überschuss	0·05	6·4 „	„ „
Gesamttitration	16·70	15·2 „	„ „
Fehler	0·05	1·55 „	„ „

Die Ursache dieses Fehlers ist darin zu suchen, dass etwas Thiosulfat zu Sulfat oxydiert wird, wodurch das Titrationsresultat zu klein erscheint. Dies ist dieselbe Fehlerquelle, welche sich in der Jodtitration geltend machte (Abhandlung III, § III), wenn das Thiosulfat zu der Lösung hinzugefügt wurde, bevor die Jodausscheidung beendet war. Der Fehler wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Einwirkung von Jodsäure[1]) auf Thiosulfat hervorgerufen.

[1]) Spezielle Versuche haben gezeigt, dass Thiosulfat in den Reaktionen mit Chlordioxyd, Kaliumpermanganat, Jodsäure und wahrscheinlich mit unterjodiger Säure (vergl. Abhandlung Förster und Gyr, Z. f. Elektroch. **9**, 1) zu Sulfat und nicht zu Tetrathionat oxydiert wird. Dieselbe Reaktion findet auch mit Brom und mit Bromsäure statt (Judson und Walker, Journ. Chem. Soc. (Trans.) **78**, 410 (1898) und wahrscheinlich auch mit Chlorsäure (Bell, Journ. Phys, Chem. **7**, 61. 1903). Folglich ist eine Oxydation zu Tetrathionat (z. B. durch H_2O_2, Jod oder $Fe^{\cdots}$) eine Ausnahme und nicht die Regel.

Eine grosse Anzahl von Versuchen zeigte, dass für dieselbe Lösung diese erste Titration („neutral“) reproduzierbare Werte lieferte, welche unabhängig von der Jodkaliumkonzentration waren. Das Verhältnis der Ergebnisse der zwei Titrationen schwankte aber für verschiedene Lösungen zwischen 4·4 und 4·8. Da die höhern Werte mit frisch bereiteten Chlordioxydlösungen erhalten wurden, wo die Säurekonzentration klein war, so war es klar, dass diese Schwankungen durch die anwesende freie Säure verursacht waren. Ich vermutete daher, dass das Verhältnis in einer reinen ClO_2-Lösung fast genau 5 sein würde.

Die Resultate der Umrechnung einiger Versuche, wo die Konzentration der freien Säure (HCl und $HClO_3$) bekannt war, sind in folgender Tabelle angeführt. Die experimentell erwiesene Tatsache, dass beim Zusatz geringer, bekannter Schwefelsäuremengen letztern genau äquivalente Mengen von Jod ausgeschieden wurden, machte es möglich, eine Korrektion für den Säuregehalt der Lösungen anzubringen. Da die Jodtitration in der Tabelle in ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat für 2·62 ccm Lösung angegeben ist, so ist auch die in 2·62 ccm enthaltene Säuremenge (Säurekonzentration) in ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung ausgedrückt worden.

Tabelle 3.

ClO_2-Lösung zur KJ-Lösung hinzugefügt.

	Jodtitration		Verhältnis: $\frac{\text{Gesamtjodtitration}}{\text{Neutraljodtitration}}$		
	Gesamt	Neutral	Säurekonzentration	gefunden	korrigiert
1.	16·72	3·48	0·13 ccm $^1/_{10}$-norm.	4·80	4·98
2.	30·15	6·40	0·21 „	4·70	4·86
3.	16·60	3·55	0·10 „	4·68	4·82
4.	29·60	6·45	0·31 „	4·57	4·80
5.	15·10	3·32	0·21 „	4·55	4·85
6.	6·95	1·58	0·17 „	4·40	4·93
	ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ pro 2·62 Lösung				Mittel 4·87

Da der Fehler, welcher durch die Gegenwart von Chlor und Kohlensäure in den Lösungen verursacht wird, in der Richtung liegt, dass das „Verhältnis“ verkleinert wird, so ist es wahrscheinlich, dass durch eine reine neutrale ClO_2-Lösung aus einer neutralen Jodkaliumlösung sehr annähernd ein Fünftel des gesamten, in sauren Lösungen ausscheidbaren Jods in Freiheit gesetzt wird, d. h. dass die ausgeschiedene Jodmenge in der neutralen Lösung dem zugefügten ClO_2 äquivalent ist.

Zwei andere Methoden zur Eliminierung des Fehlers, welcher durch die Gegenwart freier Säure bewirkt wurde, gaben ähnliche Resultate.

In einem Fall wurde das ClO_2-Gas in die KJ-Lösung eingeleitet. Ein Stickstoff- oder Luftstrom wurde durch die Lösung und dann mittels einer Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geführt (vgl. Abhandlung III, § V).

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 4.

ClO_2-Gas in die KJ-Lösung eingeleitet.

Versuchsdauer	Jodtitration neutral	Jodtitration Gesamt	Verhältnis der Titrationen
1. Kurze Zeit	4·40	21·40	4·86
2. „ „	3·00	14·40	4·80
3. 4 Minuten	4·20	20·30	4·83
4. 5 „	4·00	18·95	4·74
5. 10 „	2·59	12·35	4·76
6. 20 „	3·40	16·25	4·72
			Mittel 4·80

Das Verhältnis ist etwas niedriger als erwartet.

In der andern Methode wurden die ClO_2-Lösungen zu Jodkaliumlösungen hinzugefügt, welche Natriumbicarbonat enthielten und mit Kohlendioxyd gesättigt waren[1]). Die freie Säure wurde hier neutralisiert, bevor sie Jod freimachen konnte. Die Werte für das Verhältnis der zwei Jodtitrationen lagen in einer Reihe von Versuchen zwischen 4·75 und 4·90, welche Werte mit den Resultaten der beiden frühern Versuchsreihen sehr gut übereinstimmen. Höhere Werte (4·90—5·05) wurden gefunden, wenn die Bicarbonatlösung nicht mit CO_2 gesättigt war.

Um bei möglichst definierten H-Konzentrationen zu arbeiten, habe ich endlich eine Reihe von Versuchen in Natriumacetat-Essigsäurelösungen angestellt.

1. 2·62 ccm einer ClO_2-Lösung wurden unter Umschütteln langsam zu 50 ccm eines Gemenges hinzugefügt, welches bezüglich KJ $^2/_5$-molar, Na-Ac. $^2/_5$-molar, H-Ac. $^1/_{50}$-molar war, und das Jod titriert. Die Operation dauerte drei Minuten. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte 6·8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat; nach sieben Minuten Stehen weitere 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat. Für den ersten Moment des Vermischens lässt sich hieraus eine Jodausscheidung entsprechend 6·7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat extrapolieren. Das nach Ansäuern mit überschüssiger H_2SO_4 ausgeschiedene Jod entsprach (nach drei Minuten Stehen) weitern 26·0 ccm Thiosulfat, so dass das gesamte

[1]) Es wurde durch besondere Versuche festgestellt, dass die Titration von Jod in einer Bicarbonatlösung richtige Werte gibt, wenn die Lösung mit CO_2 gesättigt ist, und wenn die Jodkaliumlösung konzentriert genug ist (etwa $^1/_{10}$-normal) (vergl. Abhandlung II).

in saurer Lösung ausgeschiedene Jod 6·8 + 0·2 + 26·0 = 33·0 ccm Thiosulfat entsprechen würde. Verhältnis: $\frac{\text{Jodtitration total}}{\text{Jodtitration „neutral“}} = \frac{33{\cdot}0}{6{\cdot}7} = 4{\cdot}93$.

2. Versuch wie 1; nur wurden vor der ersten Titration 50 ccm Wasser hinzugefügt. Jodtitration total = 32·5 ccm.
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 6·5 ccm. Verhältnis = 5·00.

3. 20 ccm einer sehr verdünnten ClO_2-Lösung wurden zu 50 ccm eines Gemenges: KJ $^1/_5$-molar, Na-Ac. $^1/_5$-molar, H-Ac. $^1/_{100}$-molar hinzugefügt.
Jodtitration total = 23·7 ccm Thiosulfat.
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·7 ccm. Verhältnis = 5·04.

4. Wie Versuch 3., nur war die Temperatur auf 10° erniedrigt.
Jodtitration total = 23·6 ccm.
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·75 ccm. Verhältnis = 4·97.

5. Wie Versuch 3., nur war die Jodkaliumlösung verdünnter, nämlich $^1/_{25}$-molar. Dementsprechend musste beim Ansäuern mit H_2SO_4 auch KJ hinzugefügt werden. Jodtitration total = 22·45 ccm,
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·5 ccm. Verhältnis = 4·99.

6. Wie Versuch 4., nur war das Gemenge konzentrierter bezüglich Essigsäure, nämlich $^1/_{20}$-molar.
Jodtitration total = 23·0 ccm,
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·62 ccm. Verhältnis = 4·98.

Alle diese Versuche zeigen, dass bei der Einwirkung von ClO_2 auf Jodkalium in neutraler oder schwach saurer Lösung unter sehr verschiedenen Umständen immer ein Äquivalent Jod pro 1 ClO_2 in Freiheit gesetzt wird.

3. Die verbrauchte Jodionmenge.

Um zu ermitteln, welche Reaktion in der neutralen Lösung stattfindet, wurde zunächst das Verhältnis der Mengen von Jodion und von Chlordioxyd, welche miteinander reagieren, bestimmt. Die folgenden Reaktionen waren a priori denkbar.

Tabelle 5.

a.	$ClO_2 + J' = ClO_2' + J$	Verhältnis $\frac{J'}{ClO_2} = 1{\cdot}0$
b.	$2\,ClO_2 + 3\,J' = JO_4' + 2\,Cl' + 2\,J$	„ $= 1{\cdot}5$
c.	$3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl' + 3\,J$	„ $= 1{\cdot}67$
d.	$ClO_2 + 3\,J' = 2\,JO' + Cl' + J$	„ $= 3{\cdot}0$

Von diesen konnte die zweite und vierte ohne weiteres verworfen werden, da Perjodate und Hypojodite in neutraler Jodkaliumlösung sich rasch zersetzen.

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{J'}{ClO_2}$ war die Ausarbeitung eines besondern Titrierverfahrens erforderlich. Das Prinzip desselben sei kurz

erläutert. Die Chlordioxydlösung und etwa 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in eine Glasstöpselflasche gebracht und aus einer Bürette mit *KJ*-Lösung versetzt. Solange die zugesetzte *KJ*-Menge kleiner ist, als die dem ClO_2 entsprechende, wird das ausgeschiedene Jod von der Tetrachlorkohlenstoffphase aufgenommen, während das nicht zersetzte ClO_2 mit gelber Farbe in der Wasserphase gelöst bleibt. Wird hingegen ein Überschuss von Jodion zugefügt, so löst sich ein Teil des freien Jods unter Bildung von Trijodion mit brauner Farbe in der wässerigen Lösung. Zwischen diesen beiden Stadien (der durch ClO_2 gelb gefärbten und der durch J_3' braun gefärbten wässerigen Phase) lässt sich ein drittes Stadium beobachten, in welchem die wässerige Lösung farblos ist. Dies tritt augenscheinlich dann ein, wenn das zugefügte *KJ* dem ClO_2 genau entspricht, da dann die wässerige Phase weder ClO_2, noch J_3' enthält. Dieses mittlere Stadium — der Endpunkt der Titration — lässt sich sehr scharf beobachten, denn es zeigte sich, dass eine Lösung, welche 0·0001-molar in bezug auf ClO_2 war, in einer Flasche mit einem Durchmesser von 5 cm noch eine deutliche grünlichgelbe Farbe besass, und auch die braune Farbe des Trijodions ist bekanntlich sehr gut sichtbar.

In einer vorläufigen Titration wurde die erforderliche Jodionmenge ungefähr festgestellt. In den genauen Versuchen wurde etwas weniger als die hiernach äquivalente Menge zugefügt (17·0 ccm in den unten angegebenen Versuchen) und der Rest tropfenweise zugesetzt. Die Flasche wurde jedesmal geschüttelt und die Farbe der wässerigen Lösung mit einer vorher hergestellten Farbserie verglichen. Der Endpunkt konnte innerhalb 0·2 ccm der 0·05-norm. Jodkaliumlösung bestimmt werden. Die Ausführung einer Titration erforderte zehn Minuten. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 6.

ClO_2.(2·62 ccm).

Nr.	Jodtitration		Jodion		Verhältnis $\frac{J'}{ClO_2}$
Vorversuch	26·25 ccm	0·1-norm.	17·0 ccm	0·05-norm.	1·64
1.	26·28	„	17·9	„	1·70
2.	26·28	„	17·8	„	1·69
3.	26·28	„	17·7	„	1·68
4.	25·85	„	17·4	„	1·69
5.	25·85	„	17·3	„	1·68 (bei 0°)

Dieses Ergebnis beweist, dass bei der Reaktion Jodat und nicht Chlorit gebildet wird, da für das erstere das theoretische Verhältnis $J' : ClO_2$ gleich 1·67 ist.

Dieses Resultat wurde durch Untersuchung der farblosen wässerigen Lösung, welche bei der Titration erhalten wurde, bestätigt. Zum Nachweis des Jodats dienten die Fällungen mit Silber- und Baryumnitrat, wobei die charakteristischen weissen kristallinischen Niederschläge erhalten wurden.

Das Nichtvorhandensein von Chlorit ergab sich aus der Tatsache, dass die Lösung nach der Ausfällung des Silberjodats praktisch keine oxydierende Wirkung mehr besass, wie es wegen der verhältnismässig beträchtlichen Löslichkeit von $AgClO_2$ der Fall wäre, wenn sich ClO_2' in der Lösung vorgefunden hätte (siehe unten). Die Abwesenheit von Perjodat wurde nach der von Kämmerer[1]) angegebenen und von mir nachgeprüften Methode festgestellt.

Aus den mitgeteilten Resultaten ist der Schluss zu ziehen, dass ClO_2 und J' unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen, d. h. wenn das Jodion während der Reaktion nie im Überschuss ist, quantitativ nach folgender Gleichung reagieren:

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3J + 3Cl'. \qquad (2)$$

Es blieb noch übrig, zu untersuchen, ob dieselbe Reaktion auch in Gegenwart von überschüssigem Jodion stattfindet. Qualitative Versuche zeigten, dass unter solchen Verhältnissen reichliche Mengen von Jodat entstehen (vgl. hierzu Seite 92). Hiernach schien, speziell bei Berücksichtigung der Konstanz des Verhältnisses $\frac{ClO_2}{J} = 1$, die Annahme gerechtfertigt, dass obige Gleichung tatsächlich quantitativ den Verlauf der Reaktion zwischen ClO_2 und J' in schwach sauren Lösungen darstellt.

4. Eigentümlichkeiten der Reaktion.

Zweierlei erschien bei dieser Reaktionsgleichung merkwürdig. Einmal die direkte momentane Oxydation von Jodion zu Jodat in saurer Lösung[2]) und zweitens das Auftreten einer „stöchiometrischen Gabelung“ der Reaktion[3]). Es wird nämlich J' von ClO_2 gleichzeitig zu Jod und zu Jodat oxydiert. Die Tatsache, dass diese Oxydationsprodukte in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen, macht es unwahrscheinlich, dass zwei unabhängig voneinander verlaufende Reaktionen vorliegen.

Zur Aufklärung dieser Eigentümlichkeiten waren weitere Versuche erforderlich. Um eine Richtschnur für sie zu haben, schrieb ich zu-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 377 (1873).
[2]) Vgl. Abhandlung II. [3]) Vgl. Abhandlung I.

nächst die verschiedenen denkbaren (Zwischen-)Reaktionen nieder, mit den Einschränkungen 1., dass keine Gabelung in einer Reaktion eintreten durfte, und dass 2. nicht mehr als drei Mole eines Stoffes an einer Reaktion beteiligt sein sollten[1]) und 3., dass die Reaktion nur aus zwei Teilvorgängen bestehen sollte. Die letztere Beschränkung ist an sich nicht berechtigt, und die erhaltenen Schemata brauchen deshalb den tatsächlichen Mechanismus nicht darzustellen, dagegen zeigen sie, welche „Zwischenstoffe" für die Gabelung massgebend sein können.

Die Zahl der Reaktionen, welche diesen Bedingungen entsprechen, war eine verhältnismässig geringe, und nur in den beiden folgenden Schemata kamen bekannte Stoffe in den Zwischenreaktionen vor:

I. { Primäre Reaktion: $3ClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3Cl$
{ Folgereaktion: $3[Cl + J' = J + Cl']$

II. { Primäre Reaktion: $3[ClO_2 + J' = ClO_2' + J]$
{ Folgereaktion: $3ClO_2' + 2J' = 2JO_3' + 3Cl'$.

Fall I war einer direkten experimentellen Prüfung nicht zugänglich, da die Folgereaktion bekanntlich unter allen Umständen momentan verläuft. Da aber die primäre Reaktion von II die primäre Reaktion I ausschliesst (und umgekehrt), so war von einer Untersuchung des Falles II eine Entscheidung auch hinsichtlich des Falles I zu erhoffen.

Um das Schema II zu prüfen, musste nachgewiesen werden, dass in den bisher verwendeten schwach sauren Lösungen chlorige Säure Jodion sehr rasch zu Jodat oxydiert. Es mussten ferner Bedingungen aufgefunden werden, unter denen diese Folgereaktion langsam, die primäre Reaktion hingegen rasch verläuft. Dies gelang durch Verwendung einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung: bei der entsprechenden H'-Konzentration macht die Reaktion nach Ablauf der ersten Stufe Halt, so dass man nahezu das gesamte ClO_2 zu chloriger Säure reduziert in der Lösung wiederfinden kann:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J. \qquad (3)$$

Auch durch Jodion wird mithin ClO_2 zur Chloritstufe reduziert[2]).

Bevor die eben angedeutete Untersuchung ausgeführt werden konnte, war es erforderlich, Trennungs- und Nachweismethoden für die hier in Betracht kommenden Stoffe auszuarbeiten.

---

[1]) Vgl. Abhandlung I.

[2]) Vgl. Abhandlung III, § V.

5. Analysiermethoden.

Nachweis und Bestimmung von ClO_2' und JO_3'.

a. In Abwesenheit von J'.

In einer Lösung, welche nur Chlorit und Jodat enthält, lässt sich das Chlorit durch die ClO_2[1])-Bildung (Farbe und Geruch) beim Erwärmen einer angesäuerten Lösung nachweisen. Die quantitative Bestimmung beruht auf der Beständigkeit der Jodsäure in einer verdünnten Schwefelsäurelösung bei 100°. Chlorige Säure wird beim Sieden in einer $^1/_2$ Stunde völlig zersetzt, wobei ClO_2 entweicht. Die „Jodtitration" nach Zersetzung der chlorigen Säure gibt die Jodatmenge. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Oxydationswert und diesem gibt die Chloritmenge.

Beleganalysen.

Verwendete Lösungen { 10 ccm einer Jodatlösung = 10·4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
10 ccm einer Chloritlösung = 21·1 ccm „ „

Folgende Mischungen a., b., c. wurden eine $^1/_2$ Stunde lang mit 80 ccm $^1/_4$-norm. Schwefelsäure in einem Erlenmeyerkolben gekocht und nachher analysiert.

a. 10 ccm der Chloritlösung verbrauchten nach $^1/_2$stündigem Kochen mit H_2SO_4: 0·01 und 0·02 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat

b. 10 ccm der Chloritlösung + 10 ccm der Jodatlösung: 10·4 und 10·4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat

c. = b. + Salzsäure:

c_1.	$^1/_{400}$-norm. Lösung in bezug auf Cl'	10·37 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
c_2.	$^1/_{80}$- „ „ „ „ „ „	10·39 „ „ „
c_3.	$^1/_{10}$- „ „ „ „ „ „	10·2 „ „ „

Diese Versuche beweisen, dass die Methode genaue und reproduzierbare Werte gibt, und dass die Anwesenheit kleiner Chlorionmengen keinen Fehler verursacht.

b. In Gegenwart von J'.

Die beschriebene Methode ist nicht anwendbar, wenn Jodion vorhanden ist. Indessen ermöglicht der Unterschied in der Löslichkeit der Silbersalze in Wasser (und in verdünnter Schwefelsäure), den Nachweis und die annähernde Bestimmung des Chlorits in jodionhaltiger Lösung. Eine saure Lösung von Silberjodat (ohne Überschuss von $Ag^{\cdot}$ oder JO_3') ist etwa 1.10^{-4}-molar in bezug auf $AgJO_3$; 35 ccm eines Filtrats mit Jodkalium behandelt setzt 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod in Freiheit. Silberchlorit ist dagegen in Wasser relativ leicht, in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich.

[1]) Vgl. Abhandlung III, § IV.

Um Chlorit nachzuweisen, setzt man einen Überschuss von Silbernitrat und dann Schwefelsäure zu der Lösung und filtriert. Das Filtrat kann $HClO_2$ enthalten, aber nicht JO_3', Cl' oder J'. Beim Erwärmen wird etwaige vorhandene chlorige Säure zersetzt, und Chlorsilber wird gefällt. Zur quantitativen Bestimmung misst man den Oxydationswert des Niederschlags (= Jodat) und des Filtrats (sofort nach Filtrieren) durch die Jodtitration. Wegen der Zersetzung der chlorigen Säure wird der gefundene Wert für Chlorit immer ein wenig zu klein sein.

6. Die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion.

Wird eine mit grössern Mengen Natriumacetat und Essigsäure versetzte KJ-Lösung sukzessive zu einer Chloritlösung zugesetzt, so findet eine sehr rasche Reaktion unter vollständigem Verbrauch von Chlorit und Entstehung von Jodat statt:

$$3\,HClO_2 + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,HCl. \qquad (4)$$

In der Folgereaktion wird langsam Jod ausgeschieden:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Wird dagegen Chlorit zu überschüssigem 0·1 bis 0·4-norm. KJ hinzugegeben, welche mit Natriumacetat-Essigsäure oder ganz wenig H_2SO_4 angesäuert ist, so verläuft die Reaktion merklich langsam, denn nach etwa zwei Minuten konnten in den betreffenden Versuchen noch ca. 50% der ursprünglichen chlorigen Säure wiedergefunden werden. Anwesenheit von freiem Jod, resp. J_3' beschleunigt den Vorgang, ebenso höhere $H^{\cdot}$-Konzentration. Die Vermutung, dass man umgekehrt durch Verringerung der Acidität den Vorgang stark verlangsamen könnte, bestätigte sich.

In einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung entstand in fünf Minuten praktisch kein Jodat. Bei grössern Chloritkonzentrationen konnte immerhin eine langsame Reaktion beobachtet werden. Von einer alkalischen Lösung von Chlorit und Jodkalium wurde nach zwei Tagen kein Jodat gefunden, so dass die Reaktion in alkalischer Lösung praktisch unendlich langsam ist.

Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration, trotzdem kein Verbrauch an $H^{\cdot}$ stattfindet: $3\,ClO_2' + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl'$.

Da die chlorige Säure wahrscheinlich eine schwache Säure ist, so nimmt die $H^{\cdot}$-Konzentration sogar zu. Man kann von einer katalytischen Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions sprechen oder im Sinne Eulers als eigentlichen wirksamen Bestandteil die undissociierte Säure, resp. das Kation $ClO^{\cdot}$ ansehen.

Sehr eigentümlich und in der chemischen Kinetik nur ganz vereinzelt bekannt ist die Reaktionshemmung durch Erhöhung der Konzentration eines verschwindenden Stoffes (hier des J'). Eine mögliche Deutung dieser Erscheinung, sowie der Beschleunigung der Jodatbildung durch J_2, resp. J_3' wird Seite 96 gegeben.

7. Isolierung der Chloritzwischenstufe.

Die Einwirkung von ClO_2 auf Jodion erwies sich als unter allen Umständen praktisch momentan. Da die Reaktion zwischen Chlorit und Jodion in Bicarbonat-Kohlensäurelösung langsam ist, so musste bei der Einwirkung von ClO_2 auf Jodion in Bicarbonat-Kohlensäurelösung die Reaktion nur bis zur Chloritstufe gehen. Dies ist tatsächlich der Fall.

Nach Zusatz von Natriumbicarbonat und etwas Schwefelsäure zu einer Jodkaliumlösung wurde so viel Chlordioxyd hinzugefügt, bis sich festes Jod ausschied. Das Jod wurde mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und das Verhältnis zwischen Chlorit und Jodat in einem Teil der Lösung nach der oben angegebenen Methode b. mit Silbernitrat bestimmt. Nach der Natur dieser Methode musste die Chloritmenge etwas zu klein ausfallen.

Tabelle 7.

	Chlorit	Jodat	% ClO_2 in Chlorit umgesetzt
Versuch 1.	7·5	1·5	83%
„ 2.	17·7	4·1	81%
„ 3.	8·3	13·7	38% (nur wenig Bicarbonat vorhanden)

Da die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion (4) in einer Bicarbonatlösung nicht völlig zu vernachlässigen ist, und da freies Jod in einer Bicarbonatlösung durch ClO_2 leicht zu Jodat oxydiert wird (siehe unten), so können obige Zahlen als ein Beweis dafür angesehen werden, dass in der Reaktion mit Jodion ClO_2 quantitativ zu Chlorit reduziert wird:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J, \qquad (5)$$

dass also bei der Reduktion von ClO_2 durch J' die Chloritzwischenstufe primär gebildet wird.

Qualitativ konnte das Auftreten von Chlorit auch bei Einwirkung von ClO_2 auf J' in schwachsaurer Lösung (ganz wenig H_2SO_4 oder Natriumacetatessigsäure) beobachtet werden, wenn die Jodatbildung durch einen Überschuss von Jodion verzögert wird (siehe oben). In der Tat fanden sich unter diesen Umständen neben reichlichem Jodat auch Chloritmengen vor, die aber höchstens 15—20% des verwendeten Chlor-

dioxyds entsprechen. Dieser geringe Prozentsatz ist erklärlich durch die beschleunigende Wirkung des freien Jods (siehe oben).

Im vorhergehenden ist die Möglichkeit einer Oxydation des Jods zu Jodat erwähnt worden. Es schien geboten, auch diesen Vorgang zu untersuchen. Derselbe wurde sowohl in Chlordioxydlösungen (a), als auch in Lösungen von chloriger Säure beobachtet (b).

8. Oxydation von Jod zu Jodat.

a. Reaktion zwischen ClO_2 und Jod.

Trockenes ClO_2-Gas wirkt auf Jod nicht ein[1]). Eine langsame Reaktion findet aber, wie ich beobachtete, in Gegenwart von Wasser statt, wobei HCl und HJO_3 wahrscheinlich nach folgender Gleichung entstehen:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl. \qquad (6)$$

Die Geschwindigkeit wird durch Schütteln und durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff erhöht. Letzterer bringt das Jod wahrscheinlich schneller in Lösung. Da in der obigen Reaktion Säure entsteht, so wird eine anfänglich neutrale wässerige Lösung bald stark sauer reagieren. Um den Einfluss der H'-Ionkonzentration zu bestimmen, wurde die Reaktion auch in Natriumacetat-Essigsäurelösung und Natriumbicarbonat-Kohlensäurelösung untersucht, in welchem die H'-Konzentration während der Reaktion angenähert konstant bleibt. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion am grössten in der Bicarbonatlösung[2]), kleiner in der Essigsäure- und äusserst klein in der (sauer gewordenen) wässerigen Lösung war.

Die Abnahme der Geschwindigkeit mit der Säurekonzentration deutet wieder darauf hin, dass nicht Jod selbst, sondern HJO der aktive Bestandteil der Jodlösung ist (vgl. Abhandlung II). Aus dem Gleichgewicht für die Hydrolyse des Jods:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + H' + J'$$

geht ohne weiteres hervor, dass mit zunehmender H'-Ionkonzentration der Vorgang $(ClO_2 + HJO)$ verzögert werden muss. Das sich bildende Jodion wird momentan mit ClO_2 reagieren. Da bei letzterm Vorgang in Bicarbonatlösung Chlorit entsteht, so war, für den Fall der Richtigkeit obiger Annahmen, auch hier das Vorhandensein von Chlorit in der Bicarbonatlösung zu erwarten. Tatsächlich fand sich etwa ein Teil ClO_2' auf zwei bis acht Teile JO_3' in der Lösung vor, wodurch die Richtig-

[1]) Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 405 (1869).

[2]) Es sei hier erwähnt, dass ca. 20 ccm einer ClO_2-Lösung beim Schütteln mit einem Überschuss von Jod (in CCl_4 gelöst) je nach der Konzentration bei Zimmertemperatur in 5—20 Minuten entfärbt wurden.

keit der gemachten Annahme über die Rolle des HJO bestätigt wird. Hinzugefügt sei noch, dass nach Ablauf der ClO_2-J'-Reaktion das gebildete Chlorit bei Gegenwart von Jod langsam verschwand. Einige Versuche über diese Reaktion finden sich im folgenden Paragraphen.

b. Die Reaktion zwischen Chlorit und Jod.

Die folgenden Messungen zeigen den Verlauf der Chlorit-Jodreaktion (Jod in CCl_4 gelöst). Die Messungen wurden mit Hilfe der Seite 90 beschriebenen Methode a. ausgeführt.

	Jodtitration (2·62 ccm) für Jodat	Chlorit
Sofort nach Verschwinden des ClO_2	8·6	2·4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Nach $1^1/_4$ Stunden	9·4	1·7 „ „ „
„ 20 „	10·4	0·8 „ „ „

Die Reaktion ist wahrscheinlich:

$$5\,HClO_2 + 4\,J + 2\,H_2O = 4\,HJO_3 + 5\,HCl. \qquad (7)$$

Es ist bemerkenswert, dass in einer Bicarbonatlösung die Reaktion zwischen Chlorit und Jod schneller verläuft, als die Reaktion zwischen Chlorit und Jodion. Über den Einfluss der Wasserstoffionkonzentration lässt sich etwas sicheres nicht aussagen. Man darf jedenfalls nicht annehmen, dass diese Reaktion analog derjenigen zwischen ClO_2 und Jod durch $H^{\cdot}$-Ion verzögert wird, denn die Reaktionsfähigkeit der chlorigen Säure wird durch $H^{\cdot}$-Ion stark erhöht. In saurer Lösung wäre es bei einem so schnellen Verlauf der Reaktion (7) möglich, dass sie bei der Jodatbildung in den Reaktionen (2) und (4) eine Rolle spielen könnte.

Es wurde festgestellt, dass Reaktion (7) in einer Essigsäurelösung stattfand und vollständig verlief. Die Geschwindigkeit ist nicht gemessen worden. In schwefelsaurer Lösung und bei Anwesenheit von wenig Jodion muss für diese Reaktion ein praktisch momentaner Verlauf angenommen werden, wie folgende Beobachtung beweist. Bei Zusatz von einer kleinen Menge einer Jodkaliumlösung zu einer Lösung von chloriger Säure (Chlorit + H_2SO_4) wurde etwas Jod ausgeschieden, welches sogleich wieder verschwand[1]). Das Jod war durch seine Farbe und durch Stärke nachgewiesen worden.

Auch bei der Reaktion zwischen chloriger Säure und Jod ist es aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich, dass nicht das gelöste Jod selbst, sondern die hydrolytisch abgespaltene unterjodige Säure oxydiert wird.

[1]) Nach weiterm Zusatz von J' erhielt ich eine braune Lösung, welche ähnliche Eigenschaften besass, wie die von Skrabal untersuchten Lösungen (Chemiker-Zeitung **29**, 550. 1905), weshalb die Anwesenheit von HJO anzunehmen ist.

9. Mechanismus der Reaktionen.

Zum Schluss soll die Frage des Mechanismus der verschiedenen Reaktionen erörtert werden. Wie schon öfters erwähnt, darf man nicht ohne weiteres annehmen, dass die „isolierten" Reaktionen (z. B. 3 und 4) den wirklichen Verlauf der Gesamtreaktion darstellen[1]).

Die Reaktion $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$. Die primäre Reduktion des Chlordioxyds zu der Chloritstufe ist durchaus wahrscheinlich, da derselbe Vorgang in manchen andern Reaktionen des ClO_2 stattfindet (III, § V). Was den Vorgang $J' \rightarrow J$ betrifft, so ist eine primäre Hypojoditbildung aus Analogiegründen eher zu erwarten, als ein direkte Oxydation des Jodions zu Jod (Abhandlung II). Ferner zeigte die kinetische Untersuchung der analogen Reaktion zwischen ClO_2 und Cl' (III, § VI), dass die primäre Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach:

$$2\,ClO_2 + Cl' + H_2O = 2\,HClO_2 + ClO'$$

ist. In Übereinstimmung hiermit ist für die primäre Reaktion zwischen ClO_2 und J':

$$2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JO'$$

anzunehmen.

In einer Bicarbonatlösung ist die bekannte Reaktion:

$$JO' + J' + 2\,H' = J_2 + H_2O$$

die Folgereaktion. Zusammen ergeben diese beiden Reaktionen die Reaktion: $2\,[ClO_2 + J' = ClO_2' + J]$.

Letztere lässt sich in einer KJ-Lösung isolieren, in welcher die OH'- und H'-Konzentrationen klein genug sind, um einen sehr langsamen Verlauf der Reaktionen:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O,$$

$$3\,J_2 + 6\,OH' \,(\rightleftarrows\, 3\,JO' + 3\,J' + 3\,H_2O) = JO_3' + 5\,J' + 3\,H_2O$$

und: $3\,HClO_2 + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,HCl$

zu bewirken.

Die Reaktion $3\,HClO_2 + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,HCl$. Diese Reaktion findet, wie oben erwähnt, momentan statt, schon wenn die Lösung ganz schwach sauer ist. Sie lässt sich isolieren, wenn die H'-Konzentration klein genug ist, um einen langsamen Verlauf der Reaktion:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H' = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

zu bewirken.

Vor allem ist hervorzuheben, dass in dieser Reaktion eine rasche Oxydation des Jodions zu Jodat in saurer Lösung stattfindet, und dass sie zurzeit das einzige Beispiel eines solchen Vorganges ist. Sie ist,

[1]) Vgl. oben S. 89 und Abhandlung I.

wie ich an einer andern Stelle ausgeführt habe (Abhandlung II), die einzige Reaktion, wo eine direkte Oxydation des Jodions zu Jodat angenommen werden darf. In den andern Reaktionen ($J' \rightarrow JO_3'$) entsteht das Jodat durch die Zersetzung von Hypojodit, so dass die Vorgänge nur in alkalischen Lösungen stattfinden. Ob in diesem Fall die Jodatbildung eine primäre ist, können erst weitere Untersuchungen zeigen.

Es sei darauf hingewiesen, dass bereits jetzt einige mehr qualitative Andeutungen für den Mechanismus der Reaktion vorliegen. Insbesondere die so eigentümliche Verzögerung der Reaktion durch überschüssiges J' (Seite 91 und 92), sowie die Beschleunigung durch Anwesenheit von freiem Jod (Seite 91 und 92) können Fingerzeige geben. Beide Tatsachen weisen darauf hin, dass primär $HClO_2$ überhaupt nicht oder nur sehr langsam mit HJ reagiert, und dass erst durch eine Reaktion zwischen $HClO_2$ und J_2, resp. HJO eine Oxydation des Jodions „induziert" wird.

Folgendes Schema, das aus lauter sehr rasch verlaufenden Vorgängen zusammengesetzt gedacht ist, scheint mir das einzige zu sein, das allen beobachteten Tatsachen gerecht wird. Es setzt zwar einen unbekannten Stoff voraus, doch sind dessen Eigenschaften aus Analogiegründen durchaus möglich:

$$\text{a.}\quad 3\,[HClO_2 + HJO \rightarrow HClO + HJO_2]$$
$$\text{b.}\quad 3\,HJO_2 \rightarrow 2\,HJO_3 + HJ$$
$$\text{c.}\quad 3\,[HClO + HJ \rightarrow HCl + HJO]$$

Zusammen[1]: $3\,HClO_2 + 2\,HJ \rightarrow 3\,HCl + 2\,HJO_3$.

Dieses Schema erklärt die Verzögerung der Bruttoreaktion durch Erhöhung der J'-Konzentration und die Beschleunigung durch J_2, resp. J_3', denn der ganze Zyklus verläuft um so schneller, je grösser die „stationäre" HJO[1])- und mithin $HClO$-Konzentration ist.

Nach dieser Auffassung könnte der ganze Zyklus von Reaktionen erst eintreten, wenn etwas $HClO$, resp. HJO entstanden ist.

Die Reaktion $3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,J + 3\,Cl'$. Aus den vorhergehenden Untersuchungen ist ersichtlich, dass diese Reaktion nur bei Neben- und Folgereaktionen von H'- und J'-Konzentrationen innerhalb eines kleinen Gebietes tatsächlich stattfinden kann. Es ist zu bemerken, dass das Verhältnis 1 : 1 von ClO_2 zu dem gebildeten Jod (vgl. Tabelle 1)

[1]) Eine etwaige gleichzeitige Folgereaktion $HJO + HJ \rightleftarrows J_2 + H_2O$ kann die Stöchiometrie der Bruttoreaktion nicht stören, da sich das obige Gleichgewicht in dem Masse von rechts nach links verschieben wird, wie HJO durch $HClO_2$ oxydiert wird.

nicht an diese Reaktion gebunden ist, sondern sich auch beim Stattfinden der Reaktion $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$ ergeben wird. Daher ist dieses Verhältnis von den relativen Mengen von gebildetem ClO_2' und JO_3' unabhängig und kann nur durch die Folgereaktionen $HClO_2 + J$, resp. $HJO_3 + J'$ (überschüssig) eine Änderung erleiden.

Was den Mechanismus dieser Reaktion betrifft, so ist zunächst so gut wie sicher, dass das ClO_2 primär zu chloriger Säure reduziert wird. Sehr wahrscheinlich wird ferner Jodion primär zu Hypojodit oxydiert:

$$2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JOH.$$

Die gleichzeitige stöchiometrische Entstehung von Jod und Jodat (die Gabelung der Reaktion) setzt sich jedenfalls aus der primären Reduktion des ClO_2 zu $HClO_2$ und der nachfolgenden Bildung von Jod und Jodat zusammen.

Eine verschiedene Auffassung kann also nur bezüglich des Schicksals des Jodions herrschen. Nimmt man eine primäre Oxydation von Jodion zu Jod in der ersten Reaktion und eine direkte Oxydation von Jodion zu Jodat in der zweiten Reaktion an, so ist das Schema einfach:

$$3\,[ClO_2 + HJ = HClO_2 + J]$$
$$3\,HClO_2 + 2\,HJ = 3\,HCl + 2\,HJO_3$$

Zusammen: $3\,ClO_2 + 5\,HJ = 2\,HJO_3 + 3\,J + 3\,HCl.$

Wie bei der Besprechung der Mechanismen der einzelnen Reaktionen auseinandergesetzt wurde, sind die obigen Annahmen unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher, wenn auch nicht in allen Teilen streng erwiesen ist daher das folgende Schema:

$$3\,[2\,ClO_2 + JH + H_2O = 2\,HClO_2 + JOH]$$
$$6\,[HClO_2 + HJO = HClO + HJO_2]$$
$$2\,[3\,HJO_2 = 2\,HJO_3 + HJ]$$
$$6\,[HClO + HJ = HCl + HJO]$$
$$3\,[JOH + HJ = J_2 + H_2O]$$

Zusammen: $6\,ClO_2 + 10\,HJ = 4\,HJO_3 + 3\,J_2 + 6\,HCl$

oder: $3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,J + 3\,Cl'.$

Aus diesem Schema würden, wie man sieht, verschiedene Bedingungen für den Verlauf der angenommenen Reaktionen folgen. Erst durch deren experimentelle Prüfung kann die Frage hinsichtlich der Richtigkeit des Schemas endgültig entschieden werden. So wäre vor allem die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $HClO_2$ und Jod zu messen. Des weitern wären die Vorgänge bei der Reduktion der $HClO_2$ (worüber bisher fast nichts bekannt ist) zu untersuchen, speziell die Reduktion durch Jodion.

Die Reaktion $ClO_2 + 5J' + 4H' = 5J + 2H_2O + Cl'$. In saurer Lösung ist dieselbe primäre Reaktion anzunehmen, wie in den beiden vorhergehenden Fällen:

$$2ClO_2 + J' + H_2O = 2HClO_2 + JO'.$$

Dass auch in saurer Lösung Chlorit- und Jodatbildung erfolgt, ergibt sich aus folgenden Erwägungen. Es war gelegentlich der Bestimmung der Genauigkeit der „Jodtitration" von Chlordioxyd bemerkt worden, dass, wenn ClO_2 zu überschüssigem HJ hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod sofort mit Thiosulfat titriert wurde, sich kleine und schwankende Werte ergaben. Die Ursache hiervon ist mit Sicherheit in der Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat durch ein während der Reaktion gebildetes Oxydationsmittel zu suchen. Als solche können nun Jodat und Chlorit in Frage kommen, da Chlordioxyd mit Jodion momentan reagiert, und da ferner HJO in saurer Jodionlösung keine erhebliche Konzentration annehmen kann[1]).

Die Reaktion, in welcher Jodsäure zu Jod reduziert wird, ist:

$$JO_3' + 5J' + 6H' = 3J_2 + 3H_2O.$$

Im Verhältnis zu den übrigen momentan verlaufenden Reaktionen ist dieser Vorgang ein langsamer. Daher müssen die letzten Stadien der Gesamtreaktion wenigstens in verdünnten Lösungen relativ langsam verlaufen, was auch experimentell gefunden wurde.

Zusammenfassung.

1. Folgende Reaktionen zwischen ClO_2 und J' wurden untersucht:

a. in einer Bicarbonatlösung:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J;$$

b. in der sogenannten „neutralen" Lösung:

$$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3J + 3Cl';$$

c. in saurer Lösung:

$$ClO_2 + 5J' + 4H' = 5J + Cl' + 2H_2O.$$

2. Als primärer Vorgang ist durchweg die folgende, momentan verlaufende Reaktion anzunehmen:

$$2ClO_2 + J' + H_2O = 2HClO_2 + JO'.$$

3. Die sehr rasch verlaufende Reaktion:

$$3HClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3HCl,$$

welche zusammen mit a. die Reaktion b. ergibt, ist ebenfalls untersucht worden. Sie ist die einzige Reaktion, in der eine rasche Oxydation des

---

[1]) Dass HJO unter diesen Umständen mit Thiosulfat nicht reagiert, ist in Abhandl. II bei der Besprechung der Reaktion $H_2O_2 - J' - S_2O_3''$ erwähnt worden.

Jodions zu Jodat in einer sauren KJ-Lösung stattfindet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Jodat sekundär entsteht.

4. Es wurde gefunden, dass Jod in folgenden Reaktionen zu Jodat oxydiert wird:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl,$$
$$5\,HClO_2 + 4J + 2\,H_2O = 4\,HJO_3 + 5\,HCl.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in diesen Reaktionen HJO und nicht Jod selbst, die „aktive", d. h. reagierende, Substanz ist.

5. Es ist ein Fall gefunden worden, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird, wenn die Konzentration eines der reagierenden Stoffe vergrössert wird.

6. Es sind analytische Methoden für die Bestimmung von Chlorit neben Jodat ausgearbeitet worden.

Der vorliegende Zyklus von Arbeiten[1]) ist im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig in der Zeit vom Mai 1903 bis April 1905 ausgeführt worden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Luther, spreche ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und für seinen immer gern und reichlich gespendeten Rat meinen besten Dank aus. Ebenso bin ich den Herren Assistenten, Dr. Freundlich und Dr. Neumann, zu grösstem Danke verpflichtet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 463, 569 u. 731 (1906) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217 (1906).

Vita.

Ich, William Crowell Bray, protestantischer Konfession, wurde am 2. September 1879 zu Wingham in Canada als Sohn des Apothekers W. T. Bray geboren. Ich besuchte zunächst die Bürgerschule meines Heimatsortes und später von 1894—1898 das Collegiate Institute in London (Canada). Von 1898—1902 studierte ich an der Universität zu Toronto, speziell Chemie, Physik und Mathematik, und erwarb daselbst den Grad eines „Bachelor of Arts".

Nachdem mir auf Grund einer Untersuchung, welche ich in meinem letzten Studienjahr ausgeführt hatte, ein Reisestipendium der „1851 Exhibition" zuerkannt worden war, begab ich mich nach Deutschland und liess mich an der Leipziger Universität immatrikulieren.

Während meiner sechs Semester währenden Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Des Coudres, Hantzsch, Hölder, Luther, Marx, Ostwald, Rohn und Wiener. Praktisch arbeitete ich im physikalisch-chemischen Institut des Herrn Prof. Ostwald.

Bisher habe ich die folgende Abhandlung veröffentlicht: „The Rate of Reaction in Solutions containing Potassium Iodide, Potassium Chlorate and Hydrochloric Acid," Journ. Phys. Chem. **7**, 92 (1903).

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.